R
F 7414 / CH

# BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA" TIMIȘOARA

27. 1982.

## CHIMIE

Tomul 27 (41) Fascicola 1

IANUARIE–IUNIE
1982

Cititorii din străinătate se pot abona prin

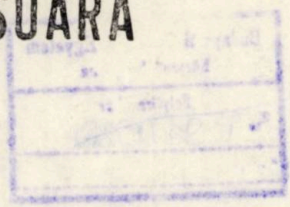
ILEXIM,

Serv. Export-import presă - Press Department

str 30 Decembrie nr. 3–5 - P.O.B 136–137

Bucharest - Romania

# BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
# AL
# INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
# TIMIȘOARA



## Seria Chimie

Tom 27 (41) Fascicola 1

IANUARIE – IUNIE
1982

BME KÖZPONTI KÖNYVTÁRA
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

1989

Budapesti ... Egyetem
Központi ...
Folyóirat ...

COLEGIUL DE REDACȚIE

Acad. prof. dr. doc. ing. IOAN ANTON, Conf. dr. ing. GHEORGHE CREȚU, Prof. em. dr. doc. ing. GHEORGHE SILAȘ — redactor șef, Prof. em. ing. CONSTANTIN AVRAM, m.c. al Acad. R.S.R., Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Prof. dr. BORISLAV CRSTICI, Prof. dr. ing. COLETA DE SABATA, Prof. dr. ing. TOMA DORDEA, Conf. dr. ing. TRAIAN NICOARĂ, Prof. dr. ing. FRANSISC KOVACS, Acad. prof. dr. ing. DAN MATEESCU, Prof. dr. ing. TIBERIU MUREȘAN, Conf. dr. ing. IOAN NIȚĂ, Prof. em. dr. ing. GHEORGHE SAVII, Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN ȘORA, Prof. dr. ing. LIVIU BRÎNDEU — secretar de colegiu

MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁRA

COMITETUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Șef lucr. dr. ing. MINODORA MEDELEANU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI — redactor responsabil, Prof. dr. ing. PETRU TRIBUNESCU — redactor responsabil adj., Prof. dr. ing. ZENO GROPȘIAN, Prof. dr. doc. GHEORGHE OSTROGOVICH — m.c. al Acad. R.S.R., Conf. dr. ing. ROMULUS PALEA, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Conf. dr. ing. VIRGINIA MANOVICIU — secretar redacție

BULETINUL ŞTIINŢIFIC ŞI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"

**Seria chimie**

Vol. 27(41) **Fascicola 1** ianuarie—iunie 1982

CUPRINS

I. TEHNOLOGIE CHIMICĂ

*Fr. Winter, I. Menessy, Veronica Chiriac, Elisabeta Ivan, D. Becherescu*: „Mase oxidice cu structură mixtă III. Influenţa heteromorfismului asupra proprietăţilor electrice şi magnetice ale maselor cu structură mixtă din sistemul pseudobinar granat $3\,CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3\,SiO_2$—Spinel $ZnO(Cr, Al)_2O_3$". ..... 5

*J. Menessy, F. Winter, F. Marx, Veronica Chiriac, I. Lazău, D. Becherescu*: „Asupra obţinerii fazelor magnetice în sistemul $Y_2O_3$—$Fe_2O_3$ II. Influenţa solventului asupra randamentului de formare a granatului de Ytriu-Fer". ..... 11

*I. Nanu, Rozalia Ciopor, I. Săracovan, Margareta Bogna*: „Studiul pe modele de polimeri al corelaţiei structură chimică — proprietăţi fotoelastice. I. Consideraţii asupra sintezei unor comonomeri tetrafuncţionali metacrilici utilizaţi pentru crearea de modele pentru studii fotoelastice" ..... 15

*I. Nanu, Erica Gros, I. Gros, R. Pape*: „Sinteza şi posibilităţi de utilizare ale acidului metilen disalicilic pentru domeniul compuşilor macromoleculari" ..... 23

*Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, Z. Iakab*: „Poliesteri nesaturaţi, cu conţinut de azot terţiar" ..... 31

*V. Cocheci, Adriana Martin, E. Lörinczi, Lidia Vlad, Georgeta Burtică, Viorica Dalea*: „Contribuţii la epurarea prin metode fizico-chimice a apelor reziduale cu conţinut de detergenţi" ..... 39

*V. Cocheci, Gh. Petca, Viorica Dalea*: „Caracterizarea fizico-chimică a unor zăcăminte de ape hipertermale din sud-vestul ţării" ..... 51

*V. Cocheci, E. Lörinczi, A. Rengle*: „Contribuţii la recuperarea coagulanţilor din nămolurile uzinelor de apă" ..... 59

*V. Cocheci, P. Tribunescu, Olga Gogu*: „Adsorbţia pe serpentine a ionilor $Cu^{2+}$ şi $Ni^{2+}$ din soluţii apoase" ..... 67

*V. Cocheci, C. Radovan, Maria Radovan, N. Stoica*: „Testarea caracteristicilor de polarizare a unor materiale în scopul folosirii lor ca anozi la epurarea electrochimică a apelor reziduale" ..... 75

II. INGINERIE CHIMICĂ

*Delia Perju, T. Todincă*: „Instalaţie de dozare a debitelor mici de lichide" 87

III. CHIMIE FIZICĂ — ELECTROCHIMIE

*Maria Poraicu, Ecaterina Merca, Cornelia Păcurariu, P. Tribunescu*: „Cinetica reacţiei de formare şi hidroliză a stearatului de Lutil în prezenţa unor catalizatori amfoteri" ..... 95

*C. Radovan, N. Mirică, A. Angheluş*: „Extragerea cuprului din soluţii diluate pe un catod vibrat" ..... 103

*C. Radovan, Maria Nemeş, A. Crişan*: Asupra reducerii complexului sulfido-alcalin al mercurului (II) pe catod staţionar de mercur" ..... 113

*Otilia Borneas*: „Asupra unor perturbaţii ale oscilaţiilor moleculelor" .... 121

IV. CHIMIE ORGANICĂ

*H. Glatt, R. Bacaloglu, Doina Munteanu*: „Sinteze de compuşi heterociclici cu derivaţi de acid carbonic IV. Cinetica şi mecanismul reacţiei de formare a 2-aminobenztiazolului din o-aminotiofenol şi cianaţi de aril"

*Maria Nuţiu, R. Bacaloglu, Eugenia Cosma, Gh. Făgădar*: „Sinteze de compuşi heterociclici cu derivaţi de acid carbonic V. Sinteza clorurilor acizilor N-monoclor şi N-tricloracetil-fenoxiimino-carbonici şi transformarea lor cu nucleofilii bifuncţionali în compuşi heterociclici" ..... 125 131

THE SCIENTIFIC AND TECHNIC BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE „TRAIAN VUIA" OF TIMIȘOARA

**The chemical series**

Tome 27(41) **Number 1** January—June 1982

SUMARY

I. CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING

*Fr. Winter, I. Menessy, Veronica Chiriac, Elisabeta Ivan, D. Becherescu*: „Mixed structure oxidic masses III. The influence of heteromorphism on the electric and magnetic properties of the $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$—$ZnO(Cr, Al)_2O_3$ pseudobinary system mixed structure masses" .. 5

*I. Menessy, Fr. Winter, Fr. Marx, Veronica Chiriac, I. Lazău, D. Becherescu*: „Obtaining of the magnetic phases in the $Y_2O_3$—$Fe_2O_3$ system II. Solvent influence on ytrium iron garnet formation yield" ..... 11

*I. Nanu, Rozalia Ciopor, I. Săracovan, Margareta Rogna*: „Chemical-structure photoelastic properties corelation study, based on polymers models. I. Considerations upon the synthesis of some tetrafunctional methacrylic comonomers used to create models for photoelastic studies" ..... 15

*I. Nanu, Erica Gros, I. Gros, R. Pape*: „The preparation and possible using of the methylene disalycilic acid for macromolecular compounds" ..... 23

*Virginia Manociviu, I. Manoviciu, Z. Iakab*: „Unsaturated polyesters tertiary nitrogen containing" ..... 31

*V. Cocheci, Adriana Martin, E. Lörinczi, Lidia Vlad, Georgeta Burtică Viorica Dalea*: „Contributions to the purification by physical-chemical methods of wastewaters with detergents content" ..... 39

*V. Cocheci, Gh. Petca, Viorica Dalea*: „Physico-chemical characterization of some hyperthermal water deposits from south-west zone of country" ..... 51

*V. Cocheci, E. Lörinczi, Adriana Rengle*: „Contributions to the recovery of coagulants from water treatment plant sludges" ..... 59

*V. Cocheci, P. Tribunescu, Olga Gogu*: „The adsorbtion of the $Cu^{2+}$ and $Ni^{2+}$ -ions from aqueous solutions on serpentines" ..... 67

*V. Cocheci, C. Radovan, Maria Radovan, N. Stoica*: „Polarization characteristics testing of some materials for use as anodes to the electrochemical wastewaters purification" ..... 75

II. CHEMICAL APARATURES AND PROCESSES ENGINEERING

*Delia Perju, T. Todincă*: „Equipment for the measurement and stabilization of small liquid flow capacities" ..... 87

III. ELECTROCHEMISTRY AND PHYSICAL CHEMISTRY

*Maria Poraicu, Ecaterina Marca, Cornelia Păcurariu, P. Tribunescu*: „Reaction kinetics of the formation and hydrolysis of butyl stearate in the presence of amphoteric catalysts" ..... 95

*C. Radovan, N. Mirică, A. Angheluș*: „The extraction of the copper from dilute solutions on the vibrate cathode" ..... 103

*C. Radovan, Maria Nemeș, A. Crișan*: „About the reduction of the sulphido-alcaline complex of mercury (II) on a stationary mercury cathode"

*Otilia Borneas*: „On some perturbations of the molecular oscillations" .. 121

IV. ORGANIC CHEMISTRY

*H. Glatt, R. Bacaloglu, Doina Muntean*: „Heterocyclic synthesses with carbonic acid derivates IV. Kinetics and mechanism of 2-aminoben zothiazole syntheses from o-aminothiophenole and arylcyanates" 125

*Maria Nuțiu, R. Bacaloglu, Eugenia Cosma, Gh. Făgădar*: „Synthesis of heterocyclic compounds with carbonic acid derivates. V. Syntheses of N-monochlor and N-trichlor cetyl—fenoxi-imino carbonic chlorids and their reactions with bifurcational nucleophiles to heterocyclic compounds" ..... 131

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# MASE OXIDICE CU STRUCTURA MIXTĂ. III. INFLUENŢA HETEROMORFISMULUI ASUPRA PROPRIETĂŢILOR ELECTRICE ŞI MAGNETICE ALE MASELOR CU STRUCTURĂ MIXTĂ DIN SISTEMUL PSEUDOBINAR GRANAT $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ — SPINEL $ZnO \cdot (Al, Cr)_2O_3$

DE

F. WINTER, I. MENESSY, V. CHIRIAC, E. IVAN, D. BECHERESCU

*Primită la redacţie: 30.10.81*

Abaterea de la aditivitatea proprietăţilor optice pentru amestecurile din sistemul pseudobinar spinel — granat, supuse unor tratamente termice care conservă compoziţia chimică şi fazală, a fost semnalată într-o lucrare anterioară [1] şi dezvoltată ulterior şi pentru proprietăţile optice ale unor sticle în care aceste mase au fost introduse ca pigmenţi [2].

Indiferent de cauza care îl generează, este de aşteptat ca heteromorfismul unor amestecuri să se manifeste în primul rînd asupra mărimilor de transport care, de regulă, nu sînt aditive.

Încadrîndu-se într-un studiu mai larg asupra relaţiilor dintre compoziţie, structură şi proprietăţile amestecurilor, lucrarea de faţă urmăreşte modul în care se manifestă heteromorfismul în conductibilitatea electrică şi susceptibilitatea magnetică a maselor din sistemul $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2 - ZnO \cdot (Al,Cr)_2O_3$.

## Parte experimentală

S-au realizat amestecuri de granat $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$ şi spinel $ZnO \cdot 0{,}9 \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1Cr_2O_3$ în proporţii molare de: 1 : 3; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1 care au fost supuse unui tratament termic la 600°, 800°, 1 000°, 1 100° cu un palier de 4 ore la temperatura maximă, respectiv topirii în arc de plasmă.

Amestecurile au fost preparate din fazele cristaline pure, sintetizate după modul de lucru descris în [1].

Masele rezultate în urma tratamentelor termice au fost readuse la granulaţia iniţială, identică pentru toate probele (rezidiu 0,1% pe sita de 10 000 ochiuri/cm²).

Determinarea compoziţiei fazale, pe cale difractometrică a amestecurilor tratate termic, a arătat că ea se menţine identică cu cea iniţială, cu excepţia probelor topite în arc de plasmă.

Pentru studiul conductibilităţii electrice s-au realizat pastile cilindrice cu un diametru de aproximativ 7 mm şi înălţimea de 10 mm. Măsurătorile s-au efectuat în curent alternativ, folosind montajul descris în [3].

Determinările de susceptibilitate magnetică au fost efectuate cu o magnetobalanţă Guy, folosind un electromagnet Weiss.

Aceleaşi determinări s-au executat şi asupra unor mase de aceeaşi compoziţie oxidică, obţinute din materiile prime [1] utilizate la prepararea granatului, respectiv spinelului, supuse acelorași tratamente termice.

**Rezultate şi discuţii**

a) *Proprietăţi electrice.* În intervalul de temperatură abordat (~500–900 °K), toate probele prezintă o comportare tipică de semiconductori, atît prin valorile rezistenţei specifice ($10<\rho<10^5$ Ωm) cît şi prin dependenţa acesteia de temperatură (fig. 1).

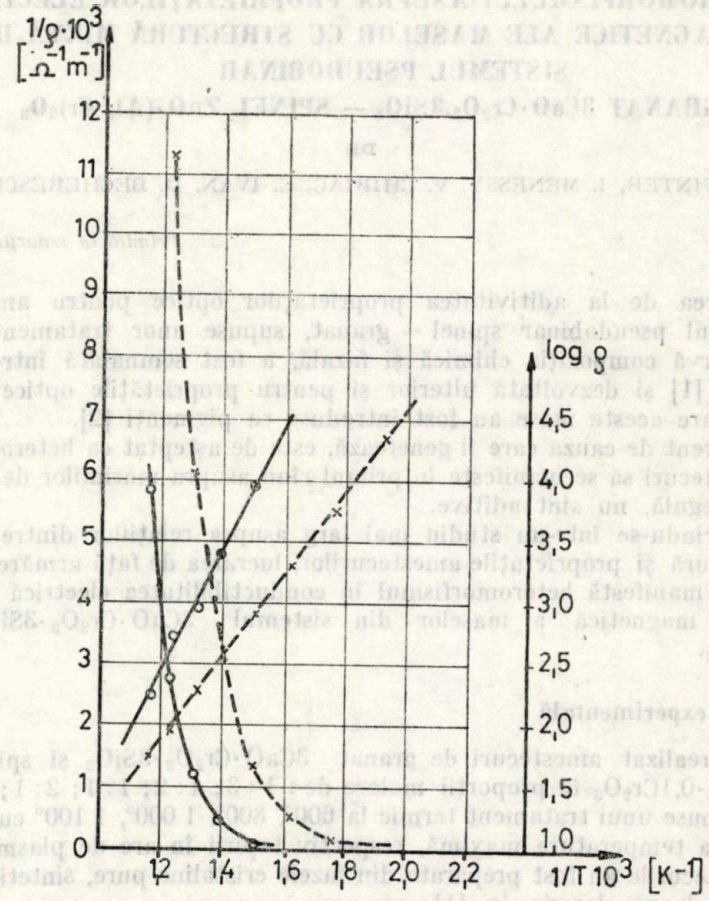



Fig. 1. Dependenţa conductibilităţii (1/ρ) respectiv a rezistenţei specifice (log ρ) de temperatura reciprocă.

Rezultatele determinărilor experimentale, efectuate pentru a urmări influenţa eredităţii asupra comportării electrice a maselor oxidice cu aceeaşi compoziţie chimică, sînt prezentate în tabelul 1 prin intermediul dreptelor de regresie obţinute la corelarea liniară a lui log ρ cu 1/T.

Comparînd rezistenţele specifice ale probelor se observă că, pentru orice temperatură din domeniul abordat, amestecurile de granat şi spinel au conductibilitatea mai mică decît masele oxidice de aceeaşi compoziţie.

*Tabelul 1*

**Rezistența specifică a unor amestecuri granat-spinel și a maselor oxidice cu aceeași compoziție, tratate termic la 1 100 °C. log $\rho = A + B \cdot 10^3 \cdot 1/T$.**

| Rapor molart $G : S$ | Amestecuri mecanice $G : S'$ | | | | Mase oxidice obținute din materii prime | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A$ | $B$ | Coeficient de corelare $r$ | Număr de determinări $n$ | $A$ | $B$ | Coeficient de corelare $r$ | Număr de determinări $n$ |
| 3 : 1 | —2,38 | 3,55 | 0,9996 | 6 | —1,86 | 3,12 | 0,9977 | 6 |
| 2 : 1 | —1,71 | 2,75 | 0,9936 | 6 | —1,58 | 2,48 | 0,9963 | 6 |
| 1 : 1 | —3,66 | 5,07 | 0,9989 | 6 | —2,25 | 3,42 | 1,0000 | 6 |
| 1 : 2 | —1,86 | 3,67 | 0,9992 | 6 | —2,75 | 3,74 | 0,9950 | 6 |
| 1 : 3 | —1,59 | 3,44 | 0,9994 | 6 | —2,33 | 3,70 | 0,9965 | 6 |

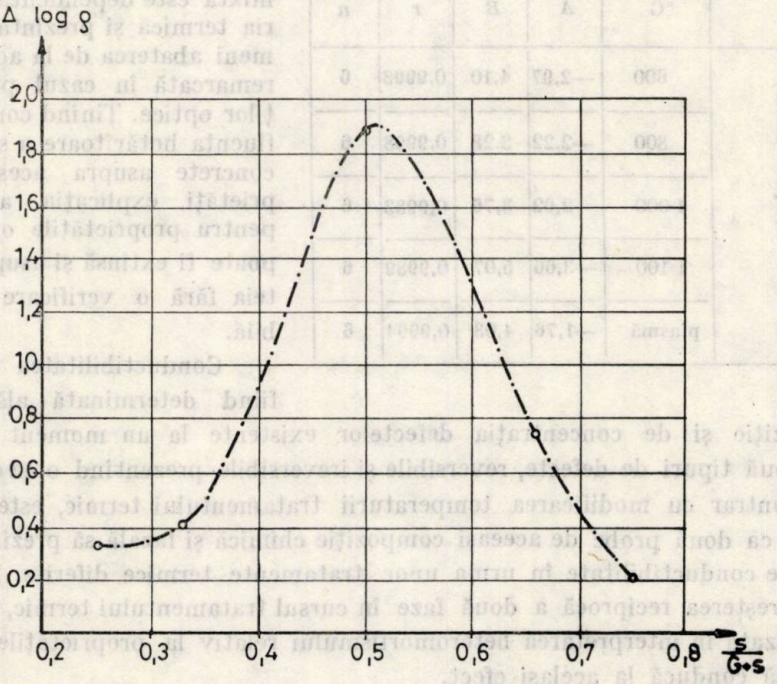



Fig. 2. Variația diferenței logaritmilor rezistivităților specifice ale amestecurilor de granat-spinel și ale maselor oxidice cu aceeași compoziție la 500 °K, în funcție de raportul molar S/(G+S). (Temperatura tratamentului termic 1 100 °C).

Influența compoziției asupra conductibilității electrice a maselor studiate rezultă din datele aceluiași tabel (tabelul 1). Reprezentînd grafic diferența dintre logaritmul rezistivității amestecurilor de granat-spinel și cel al maselor oxidice cu aceeași compoziție ($\Delta \log \rho$) calculată din ecuațiile dreptelor de regresie, în funcție de raportul molar $S/(G+S)$ pentru diferite temperaturi, se obțin curbe ca cea din figura 2.

Alura curbelor, aceeași pentru toate temperaturile, arată o scădere a diferenței de conductibilitate între amestecurile de faze minerale și masele oxidice cu atingerea unui minim a cărui poziție depinde de temperatură, fiind plasat în intervalul de compoziție $G : S = 1 : 1 - G : S = 1 : 2$.

Temperatura tratamentului termic, modifică conductibilitatea amestecului de granat și spinel, fără a se putea constata însă o dependență regulată.

*Tabelul 2*

**Rezistența specifică a unui amestec granat-spinel 1 : 1, tratat termic la diferite temperaturi. $\log \rho = A + B\ 10^3\ 1/T$.**

| Compoziția | Tratament termic °C | Ecuația dreptei de regresie | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *A* | *B* | *r* | *n* |
| *G* : *S* = 1 : 1 (raport molar) | 600 | —2,97 | 4,10 | 0,9993 | 6 |
| | 800 | —2,22 | 3,28 | 0,9998 | 6 |
| | 1 000 | —2,62 | 3,76 | 0,9983 | 6 |
| | 1 100 | —3,66 | 5,07 | 0,9989 | 6 |
| | plasmă | —1,76 | 4,03 | 0,9994 | 6 |

Dreptele de regresie și coeficienții de corelare ce corespund acestor determinări sînt indicate în tabelul 2.

După cum rezultă din determinările experimentale prezentate, conductibilitatea electrică a maselor cu structură mixtă este dependentă de istoria termică și prezintă de asemeni abaterea de la aditivitate remarcată în cazul proprietăților optice. Ținînd cont de influența hotărîtoare a structurii concrete asupra acestei proprietăți, explicația acceptată pentru proprietățile optice nu poate fi extinsă și asupra acesteia fără o verificare prealabilă.

Conductibilitatea electrică fiind determinată alături de compoziție și de concentrația defectelor existente la un moment dat, iar cele două tipuri de defecte, reversibile și ireversibile prezentînd o evoluție de sens contrar cu modificarea temperaturii tratamentului termic, este perfect posibil ca două probe de aceeași compoziție chimică și fazală să prezinte diferențe de conductibilitate în urma unor tratamente termice diferite. Desigur, și concreșterea reciprocă a două faze în cursul tratamentului termic, explicație utilizată în interpretarea heteromorfismului relativ la proprietățile optice, poate să conducă la același efect.

Pentru a elucida cauza heteromorfismului în privința proprietăților electrice, s-a determinat conductibilitatea electrică a unui amestec de granat și spinel 1 : 1 tratat termic la 800 °C $(G+S)_{800}$ comparativ cu a unuia obținut din fazele minerale pretratate la aceeași temperatură $(G_{800}+S_{800})$.

Dreptele de regresie a celor două mase au ecuațiile :

$$\log \rho = -2{,}03 + 3{,}06 \cdot 10^3 \cdot 1/T \quad (r = 0{,}9939 \quad n = 6)$$

pentru $(G_{800} + S_{800})$ și

$$\log \rho = -2{,}22 + 3{,}28 \cdot 10^3 \; 1/T \quad (r = 0{,}9998 \quad n = 6)$$

pentru $(G + S)_{800}$.

Se observă cu ușurință că rezistențele specifice ale celor două mase, în limitele erorilor experimentale, sînt practic identice. Identitatea celor două amestecuri din punctul de vedere al conductibilității electrice arată că în acst caz heteromorfismul este determinat esențial de structura concretă a celor două faze în parte și nu de interacția lor.

b) *Proprietăți magnetice.* Determinările experimentale asupra susceptibilității magnetice a maselor cercetate sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

*Tabelul 3*

**Susceptibilitatea magnetică a amestecurilor de granat și spinel, tratate termic la 1 100 °C**

| Raport molar $G : S$ | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\frac{g\ Cr^{3+}}{g\ amestec}$ | $\varkappa\ Cr^{3+}$ |
|---|---|---|---|
| 3 : 1 | 6,66 | 0,1909 | 1 815 |
| 2 : 1 | 6,64 | 0,1838 | 1 881 |
| 1 : 1 | 6,62 | 0,1662 | 2 073 |
| 1 : 2 | 6,43 | 0,1423 | 2 350 |
| 1 : 3 | 6,24 | 0,1269 | 2 557 |

*Tabelul 4*

**Susceptibilitatea magnetică a amestecurilor de granat-spinel 1 : 1, tratate termic la diferite temperaturi**

| Temperatura (°C) | $\varkappa \cdot 10^6$ | $\frac{g\ Cr^{3+}}{g\ amestec}$ | $\varkappa\ Cr^{3+}$ |
|---|---|---|---|
| 600 | 8,46 | 0,1662 | 2 649 |
| 800 | 8,03 | 0,1662 | 2 514 |
| 1 000 | 7,61 | 0,1662 | 2 383 |
| 1 100 | 6,62 | 0,1662 | 2 073 |
| plasmă | 4,07 | 0,1662 | 1 274 |

Din datele prezentate în tabelul 3 se observă că masele cercetate sînt antiferomagnetice, susceptibilitatea ionică crescînd odată cu scăderea concentrației în crom. De asemenea, se poate remarca absența aditivității susceptibilităților magnetice prin compararea valorii corespunzătoare amestecului 1 : 1 cu media aritmetică a valorilor pentru amestecurile simetrice 1 : 3 și 3 : 1 respectiv 1 : 2 și 2 : 1.

Valorile cuprinse în tabelul 4 arată o scădere însemnată a susceptibilității magnetice cu creșterea temperaturii tratamentului termic. Valoarea deosebit de scăzută a susceptibilității magnetice pentru proba tratată în plasmă este normală, ținîndu-se cont că descompunerea suferită de cele două faze minerale conduce la apariția unor faze bogate în crom [1]. Scăderea susceptibilității odată cu creșterea temperaturii de tratament termic, confirmă interpretarea heteromorfismului acestor mase ca fiind datorat interacțiunii de adsorbție, concreștere, a celor două faze. Această interacțiune, favorizată de creșterea temperaturii, trebuie să ducă la micșorarea susceptibilității în sisteme antiferomagnetice prin creșterea interacțiunii de schimb.

**Concluzii**

1. Studiul proprietăţilor electrice şi magnetice a maselor oxidice cu structură mixtă din sistemul pseudobinar granat-spinel a evidenţiat dependenţa acestora de istoria termică a probelor precum şi abaterea lor de la aditivitate.

2. Deşi heteromorfe în privinţa ambelor proprietăţi, cauzele care generează acest fenomen sînt diferite : condiţionarea structurii reale cu defectele ei de către temperatura tratamentului termic în cazul proprietăţilor electrice, respectiv unei interacţiuni de adsorbţie în cazul celor magnetice.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Winter, I. Menessy, V. Chiriac, D. Becherescu: Materiale de construcţii 9, 208 (1979).
2. F. Winter, I. Menessy, V. Chiriac, D. Becherescu: Mase oxidice cu structură mixtă II. Lucrare comunicată la CONSILOX III, Braşov, septembrie 1980.
3. D. Becherescu, R. Minges, F. Winter: Buletinul Ştiinţific şi Tehnic al Institutului Politehnic Timişoara. 13 (27) 37 (1968).

## MIXED STRUCTURE OXIDIC MASSES. III. THE INFLUENCE OF HETEROMORPHISM ON THE ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot SiO_2 - ZnO \cdot (Cr, Al)_2O_3$ PSEUDOBINARY SYSTEM MIXED STRUCTURE MASSES

RESUME

Experimental data on temperature dependence of electric conductivity and magnetic susceptibility for $3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot SiO_2 - ZnO \cdot (Cr, Al)_2O_3$ pseudobinary system masses are presented.

The fact that for masses of the same phase and chemical composition significant differencies with respect to these properties were found. Is conssidered as an evidence for the existence of heteromorphism we pointed aut another paper.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 27 (41) Fascicola 1—1982

# ASUPRA OBŢINERII FAZELOR MAGNETICE ÎN SISTEMUL $Y_2O_3$—$Fe_2O_3$. II. INFLUENŢA SOLVENTULUI ASUPRA RANDAMENTULUI DE FORMARE A GRANATULUI DE YTRIU-FIER

DE

IULIU MENESSY, FRANCISC WINTER, FRANCISC MARX, VERONICA CHIRIAC, IOAN LAZĂU, DUMITRU BECHERESCU

*Primită la redacţie*: *30.10.81*

Într-o lucrare anterioară [1], s-a studiat formarea compuşilor feromagnetici ai Y şi Fe. ($YFeO_3$ şi $Y_3Fe_5O_{12}$) prin reacţia dintre oxizi, în solvenţi de temperatură ridicată din sistemul $BaO-B_2O_3-PbO-PbF_2$, în condiţiile unor cicluri de răcire controlată de durate relativ reduse pentru asemenea procedee.

Datele experimentale au permis să se concluzioneze că mărirea vitezei de răcire de la 10°/h — cînd se formează ambele faze — la 30°/h, determină apariţia în stare pură a ortoferitului. De asemenea, s-a constatat că cele două faze cristaline se concentrează diferenţiat pe fracţiuni granulometrice, în funcţie de raportul $Fe_2O_3/Y_2O_3$ în amestecul de reacţie, mărirea raportului favorizînd concentrarea granatului în fracţiunea grosieră. Prezenţa PbO în solvent nu influenţează selectiv formarea uneia dia din cele două faze, are însă un efect pozitiv asupra mărimii cristalelor.

Continuînd aceste preocupări, lucrarea de faţă urmăreşte mărirea randamentului de formare a granatului prin adaosuri de halogenuri alcaline ca mineralizatori şi găsirea unui solvent care alături de formarea exclusivă a unei faze magnetice, să permită realizarea sintezei la temperaturi mai joase.

## Mod de lucru

Amestecurile de reacţie au fost supuse topirii la temperaturi cuprinse, în funcţie de natura solventului, între 1 000—1 250 °C cu un palier de 3 h şi apoi răcite controlat timp de 10, respectiv 30 h pînă la 950—1 000 °C în cazul cînd s-a urmărit creşterea de monocristale, iar în cazul cînd s-a căutat doar formarea compuşilor feromagnetici, răcirea s-a realizat în cuptor după curba de răcire liberă a acestuia. Masele rezultate s-au dizolvat la cald în $HNO_3$ 15%. Cristalele obţinute s-au filtrat, au fost spălate cu apă, alcool şi apoi uscate. Separarea finală s-a realizat pe cale magnetică, iar fracţiunile separate au fost analizate difractometric în vederea stabilirii compoziţiei fazale calitative şi cantitative.

Compoziţia amestecurilor de reacţie a fost aleasă pe baza unor date de literatură [2] şi după o serie de consideraţii propri expuse în lucrarea [1], fiind prezentată în tabelul 1. Materiile prime folosite pentru realizarea amestecurilor de reacţie au reprezentat substanţe chimic pure de compoziţie: $Y_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $H_3BO_3$, $K_2CO_3$, KCl, NaCl, LiCl, KF, NaF, LiF.

*Tabelul 1*

| Seria de determinări | Nr. probei | Compoziția procentuală | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Y_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | BaO | $B_2O_3$ | $K_2O$ | KCl | KF | NaCl | NaF | LiCl | LiF |
| I | 1 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 2 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | — | — | — | — | 2,30 |
| | 3 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | — | — | — | 2,30 | — |
| | 4 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | — | — | 2,30 | — | — |
| | 5 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | — | 2,30 | — | — | — |
| | 6 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | — | 2,30 | — | — | — | — |
| | 7 | 7,35 | 15,59 | 59,81 | 14,94 | — | 2,30 | — | — | — | — | — |
| II | 8 | 2,97 | 6,31 | 72,58 | 18,13 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 9 | 4,36 | 9,24 | — | 26,57 | 59,81 | — | — | — | — | — | — |
| | 10 | 4,36 | 9,24 | — | 26,57 | 35,92 | 23,89 | — | — | — | — | — |
| | 11 | 4,36 | 9,24 | 35,45 | 8,86 | — | 42,08 | — | — | — | — | — |
| | 12 | 6,12 | 12,98 | — | 24,88 | 33,60 | 22,40 | | | | | |
| III | 13 | 4,51 | 5,28 | — | 27,74 | 37,52 | 24,94 | — | — | — | — | — |
| | 14 | 4,08 | 14,35 | — | 25,09 | 33,92 | 22,55 | — | — | — | — | — |
| | 15 | 3,72 | 21,81 | — | 22,90 | 30,96 | 20,59 | — | — | — | — | — |
| | 16 | 3,05 | 35,82 | — | 18,80 | 25,42 | 16,90 | — | — | — | — | — |
| | 17 | 7,49 | 17,59 | — | 23,04 | 31,15 | 20,72 | — | — | — | — | — |
| | 18 | 5,45 | 12,30 | — | 25,15 | 33,99 | 22,61 | — | — | — | — | — |
| | 19 | 4,23 | 10,05 | — | 26,34 | 35,62 | 23,69 | — | — | — | — | — |
| | 20 | 3,00 | 7,04 | — | 27,67 | 37,41 | 24,88 | | | | | |

## Rezultate și discuții

Formarea cantitativă a unei faze magnetice, respectiv legarea integrală a ytriului sub formă de compuși feromagnetici este esențială pentru orice procedeu de obținere. Pentru a urmări modul în care anumite adaosuri cu rol de mineralizator influențează randamentul de legare a Y, în seria I pe probe s-au introdus, la o compoziție tipică pentru solventul $BaO-B_2O_3$ (4 : 1 în greutate) adaosuri de halogenuri alcaline în proporție de 1 : 10 față de suma maselor oxizilor de Y și Fe.

Probele au fost topite la 1 250 °C şi apoi răcite, fără palier în cuptor.

Examinarea datelor din tabelul 2, arată că în aceste condiţii în proba lipsită de adaosuri (nr. 1), nu se formează deloc compuşi feromagnetici.

*Tabelul 2*

| Nr. compoziţiei din tabelul 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Randamentul în fază magnetică % | 0 | 75 | 84 | 9 | 71 | 0 | 85 |

În cazul utilizării clorurilor, randamentele de formare a fazelor magnetice sînt ridicate şi apropiate între ele, indiferent de natura cationului. În cazul fluorurilor însă, se constată o influenţă nefavorabilă, probabil datorită legării Y în complecşi stabili cu F. Această influenţă scade de la K, la Na şi Li, odată cu creşterea capacităţii de polarizare a cationului alcalin.

Efectul favorabil al ionului de K, rezultat din tabelul 2, corelat cu observaţia lui Linares [3], că în prezenţa acestuia se formează o singură fază feromagnetică, granatul, ne-a determinat să încercăm elaborarea unei compoziţii de solvent în sistemul $K_2O-B_2O_3$ (seriile II şi III).

Elaborarea unui asemenea solvent ar avea ca avantaje suplimentare, deloc neglijabile, faţă de solvenţii din sistemul $BaO-B_2O_3$ posibilitatea micşorării temperaturii maxime şi prin aceasta, utilizarea altor materiale pentru creuzete decît platina, concomitent cu posibilitatea solubilizării masei de reacţie în apă.

În încercările efectuate s-a înlocuit parţial, respectiv total ionul de Ba cu cel de K, acesta din urmă fiind introdus sub formă de $K_2CO_3$ sau KCl.

Determinările experimentale au arătat că, utilizîndu-se un solvent pe bază de K se poate atinge, în condiţiile unui palier de 3 ore, un randament de 90% în granat, la 1 250 °C, 48% la 1 100 °C şi respectiv 0% la 1 000 °C. Compoziţia studiată s-a bazat pe raportul optim : $Y_2O_3 : Fe_2O_3 = 1 : 3$, utilizat şi în seriile anterioare.

Randamentul de 48% în granat, atins la 1 100 °C, într-un solvent pe bază de potasiu a determinat încercări de îmbunătăţire a procedeului, cu menţinerea constantă a temperaturii. În acest scop, în seria III, s-a urmărit influenţa raportului $Y_2O_3/Fe_2O_3$, respectiv a concentraţiei globale — la un raport constant $Y_2O_3/Fe_2O_3 = 3 : 10$ — asupra randamentului de formare a granatului, la o temperatură de 1 100 °C, cu un palier de trei ore.

Datele cuprinse în tabelul 3 arată că, randamentul de formare a granatului scade rapid cu creşterea diluţiei şi creşte odată cu creşterea concentraţiei de $Fe_2O_3$ în sistem. Singura situaţie în care formarea granatului este cantitativă, corespunde probei nr. 16, în care însă, alături de acesta se formează şi magnetit datorită excesului de Fe, ceea ce face ca această reţetă să fie inutilizabilă.

Comparînd rezultatele cele mai bune obţinute la 1 100 °C cu cele de la 1 250 °C, rezultă că micşorarea temperaturii maxime a tratamentului termic duce la o micşorare însemnată a randamentului. Un avantaj de reţinut pentru temperatura mai joasă este posibilitatea folosirii, fără pericol de impurificare, a unor creuzete din porţelan superaluminos.

*Tabelul 3*

| Nr. probă din tab. 1 | $Y_2O_3 : Fe_2O_3$ raport molar | $Y_3Fe_5O_{12}$ solvent părți greutate | Randament în granat % |
|---|---|---|---|
| 13 | 3 : 5 | 1 : 10 | 0,10 |
| 14 | 3 : 15 | 1 : 10 | 2,35 |
| 15 | 3 : 25 | 1 : 10 | 30,35 |
| 16 | 3 : 50 | 1 : 10 | 100,00 |
| 17 | 3 : 10 | 1 : 5 | 53,00 |
| 18 | 3 : 10 | 1 : 7,5 | 12,00 |
| 19 | 3 : 10 | 1 : 10 | 0,12 |
| 20 | 3 : 10 | 1 : 15 | 0,05 |

**Concluzii**

1. Adaosul de cloruri alcaline, în special KCl, la solventul $BaO-B_2O_3$, are un efect favorabil asupra obținerii granatului $Y_3Fe_5O_{12}$, determinînd creșterea randamentului de formare a acestuia.

2. Cercetările experimentale efectuate, au dus la elaborarea unui solvent din sistemul $K_2O-KCl-B_2O_3$, avînd compoziția procentuală : $B_2O_3$=30,76%, $K_2O$=41,58%, KCl=27,65%, care permite atingerea unor randamente de formare a granatului de ytriu și fier de aproximativ 90% în condițiile tratamentului termic la 1 250 °C, respectiv 53% la 1 100 °C.

BIBLIOGRAFIE


. I. Menessy, F. Winter, F. Marx, V. Chiriac, D. Becherescu: Obținerea fazelor magnetice în sistemul $Y_2O_3$—$Fe_2O_3$. Comunicată la CONSILOX III, Brașov 11—13 septembrie 1980.

2. Wilke, K. Th.: Kristall Züchtung VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin (1973).

3. Linares, R. G.: J. Am. Ceram. Soc. 45, 307 (1962).


## OBTAINING OF THE MAGNETIC PHASES IN THE $Y_2O_3-Fe_2O_3$ SYSTEM. II. SOLVENT INFLUENCE ON YTRIUM IRON GARNET FORMATION YIELD

SUMMARY


The influence of alkali metal halides on $YFeO_3$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ formation yield – oxides reaction in, $Me_2O-BaO-B_2O_3$ system, high temperature solvents – is studied. In the $K_2O-KCl-B_2O_3$ system a water soluble solvent – in which selective high yield $Y_3Fe_5O_{12}$ formation is posible – is obtained.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# STUDIUL PE MODELE DE POLIMERI AL CORELAŢIEI STRUCTURA CHIMICĂ — PROPRIETĂŢI FOTOELASTICE

DE

I. NANU, ROZALIA CIOPOR, I. SĂRĂCOVAN, MARGARETA ROGNA

*Primită la redacţie* 30.10.81

## I. Consideraţii asupra sintezei unor comonomeri tetrafuncţionali metacrilici utilizabili pentru crearea de modele pentru studii fotoelastice

Propagarea tensiunilor în corpurile supuse unor solicitări a fost şi este problema de bază în construcţii, în aeronautică, în construcţii de maşini etc. Realizarea practică a vizualizării transmisiei solicitărilor este posibilă prin folosirea fenomenului de fotoelasticitate, instrument excepţional pentru rezolvarea unor probleme tehnice majore.

Se cunosc mai multe materiale folosite în încercări fotoelastice. Aceste materiale se analizează practic în ce priveşte posibilitatea lor de a arăta distribuţia cea mai fidelă a transmisiilor, în diferite posibilităţi de cercetare a lor.

Există foarte puţine studii care încearcă a corela comportarea unor polimeri [1, 2] cu o structură chimică principial cunoscută cu proprietăţile fotoelastice. Găsirea unor materiale sau fixarea unor condiţii optime ale comportării fotoelastice a polimerilor, credem că este posibilă doar prin aflarea unei corelaţii, structură chimică—efect fotoelastic.

În decursul anilor, în fotoelasticitate s-au utilizat cu deosebire produşi de policondensare — răşini fenolice de tip rezolic reticulat respectiv de poliadiţie — răşini epoxidice.

Acest studiu prezintă încercările de corelare a structurii chimice a unor polimeri cu proprietăţile fotoelastice folosind părţi structurale în modelele de polimeri, diverse tipuri de monomeri bi- sau tetrafuncţionali.

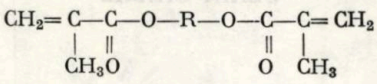
Într-o serie de încercări s-au construit modele chimice — prin copolimerizare — suficient de variate (polimerii rămînînd transparenţi) pentru a primi indicaţii asupra corelaţiei structură chimică—efect fotoelastic. Drept model de referinţă folosindu-se polimetacrilatul de metil care este mai degrabă neindicat pentru studii fotoelastice (fiind din punct de vedere fotoelastic mai puţin sensibil) motiv pentru care se foloseşte pentru determinări de izocline, izocromate prezintă doar la încărcări mari [3, 4].

Pentru obţinerea materialelor necesare studierii evoluţiei creşterii sensibilităţii fotoelastice s-au efectuat o serie de sinteze de copolimeri ai metacrilatului de metil (MM) cu diverşi comonomeri.

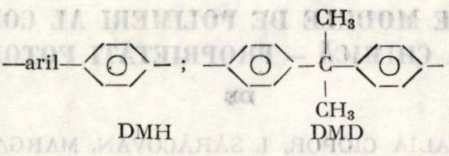
Prezenta lucrare cuprinde unele aspecte privind sinteza în condiţii proprii şi caracterizarea unor dimetacrilaţi alifatici, aromatici şi aromatic-alifatici propuşi a fi utilizaţi în preocupările noastre de a crea modele de copolimeri în vederea stabilirii unei corelaţii între structura chimică—efect fotoelastic în diverşi polimeri.

## Partea experimentală

S-au sintetizat în condiții proprii dimetacrilați cu formula generală,

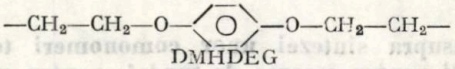


unde : *R*—alchil—$(CH_2)_2$ ; —$(CH_2)_3$ ; —$(CH_2)_4$ ; —$(CH_2)_5$ ; —$(CH_2)$ ;
DMED DMPD—1,3 DMBD—1,4 DMPD—1,5 DMHD 1,6

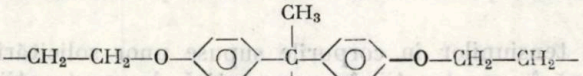


DMH DMD

—alifatic—aromatic



DMHDEG



DMD 22

1. *Dimetacrilații alifatici* s-au obținut prin esterificarea directă a acidului metacrilic (AM) cu glicoli în mediu de solvent inert ($C_6H_6$ sau toluen) și fără solvent, într-o instalație cu posibilități de separare a apei de reacție. Conversia s-a urmărit funcție de apa rezultată. Reacțiile s-au efectuat în prezență de diferiți catalizatori pentru DMED, DMPD și $H_2SO_4$ pentru DMBD 1,4, DMPD 1,5 și DMHD 1,6. Inhibitorii pentru componentele polimerizabile au fost diferiți pentru DMED, DMPD și p-terț-butilcatecol (p-T-Bucat) pentru DMBD 1,4, DMPD 1,5 și DMHD 1,6.

Compozițiile amestecurilor și condițiile de reacție sînt redate în tabelul 1. Masele de reacție s-au neutralizat, purificat și s-au caracterizat.

2. *Dimetacrilații aromatici* s-au obținut din clorura de metacriloil și bisfenolii sodați conform tabelului 2. Produșii solizi s-au purificat prin recristalizare din alcool etilic p.a.

3. *Dimetacrilații alifatic-aromatici* s-au obținut prin esterificarea directă a diolilor cu acid metacrilic în prezență de antrenant conform tabelului 3. Esterii bruți s-au neutralizat, s-au spălat și s-au purificat.

Caracteristicile dimetacrilaților sintetizați sînt redate în tabelul 4.

S-au trasat de asemenea pentru dimetacrilații obținuți spectrele IR a căror caracteristice sînt redate în tabelul 5.

## Rezultate și discuții

Sintezele dimetacrilaților alifatici au permis găsirea condițiilor optime de obținere ; catalizator, inhibitor, mediu de reacție (cu antrenant — solvent inert și fără solvent — tabelul 1 și 3).

Natura catalizatorului are influență asupra produsului finit și a reproductibilității esterificărilor. $H_2SO_4$ oferă o viteză mare de reacție, o bună reproductibilitate, dar produsele sînt colorate galben pînă la brun. Decolorarea produselor prin adsorbție repetată pe cărbune activ, pămînt decolorant și alumină

*Tabelul 1*

**Condițiile de reacție și compozițiile de esterificare a AM cu diverși glicoli**

| Monomer | Raport molar alcool/acid | Antrenant | Temperatura °C | Catalizator[1] % | | Inhibitor[2] % | | Conversie[3] % | Timp de reacție[4] ore |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | 6 | | 7 | 8 |
| DMED | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | $H_2SO_4$ | 5 | Ac. picric | 0,1 | 72 | 2h 30′ |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | $H_2SO_4$ | 10 | Ac. picric | 0,1 | 73 | 2 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | Ac. p-toluen sulfonic | 3 | Ac. picric | 0,1 | 58,5 | 4 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | Ac. p-toluen sulfonic | 6 | Ac. picric | 0,1 | 61,5 | 4 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | Ac. p-toluen sulfonic | 10 | Ac. picric | 0,1 | 67 | 4 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | $HBF_4$ | 5 | p-terț Bucat | 0,1 | 69,8 | 2 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | Dowex stark säure | 5 | p-terț Bucat | 0,1 | 64 | 3 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | Dowex stark säure | 10 | p-treț Bucat | 0,1 | 72 | 3 |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | $H_2SO_4$ | 2 | hidrochinonă | 24 | 75 | 3h 30′ |
| | 1 : 2,2 | $C_6H_6$ | 86 | $H_2SO_4$ | 2 | fentiazină | 1,3 | 75 | 4 |
| | 1 : 2,2 | toluen | 117 | Ac. p-toluen sulfonic | 3 | Ac. picric | 0,1 | 83 | 3 |
| | 1 : 2,2 | toluen | 117 | Ac. p-toluen sulfonic | 6 | Ac. picric | 0,1 | 61 | 3 |
| | 1 : 2,2 | toluen | 117 | Ac. p-toluen sulfonic | 10 | Ac. picric | 0,1 | 70 | 3 |
| | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_3BO_3$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 28 | 6 |
| DMPD 1,3 | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_3BO_3$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 55,5 | 3 |
| | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_2SO_4$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 58,3 | 2h 25′ |
| | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $HBF_4$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 66,6 | 2 |
| | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | Ac. p-toluen sulfonic | | p-terț Bucat | 0,1 | 11 | 3 |
| DMBD 1,4 | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_2SO_4$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 75,2 | 3 |
| DMPD 1,5 | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_2SO_4$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 82,3 | 2 |
| DMHD 1,6 | 1 : 2,2 | fără antren. | 100—102 | $H_2SO_4$ | 10 | p-terț Bucat | 0,1 | 73,4 | 2h 45′ |

[1] Calculat față de alcool ;
[2] Calculat față de AM ;
[3] Calculată prin cantitatea de apă eliminată față de teorie ;
[4] timp de reacție la temperatura de lucru.

activă [5] nu îndepărtează complet culoarea. $H_3BO_3$, $HBF_4$, schimbătorii de ioni și acidul p-toluen sulfonic în mediu de solvent inert dau produse incolore sau foarte slab colorate în galben pal, o viteză bună de reacție dar o reproductibilitate slabă.

*Tabelul 2*

**Compoziţiile şi condiţiile de sinteză pentru dimetacrilaţii aromatici**

| Monomer | Reactanţi | | Cantitate | Temperatura de reacţie °C | Timp de reacţie min. | Randament final % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DMH | — hidrochinonă | moli | 1 | 0—10 şi | 30 | 70—75 |
| | — hidroxid de sodiu | moli | 2,2 | 10—25 | 60 | |
| | — clorură de metacriloil | moli | 2,2 | | | |
| | — apă | ml | 200—250 | | | |
| DMD | — dian | moli | 1 | 10—15 | 15 | 75 |
| | — hidroxid de potasiu | moli | 6 | 15—25 | 30—60 | |
| | — clorură de metacriloil | moli | 4,05 | | | |
| | — apă | ml | 500 | | | |

*Tabelul 3*

**Compoziţiile şi condiţiile de sinteză pentru dimetacrilaţii alifatic-aromatici**

| Monomer | Reactanţi | | Cantitate | Temperatura de reacţie °C | Timp de reacţie ora | Randament final * % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DMHDEG | — hidrochinon dietilen glicol | moli | 1 | 130° în lichid | 2h 3/4 | 74 |
| | — ac. metacrilic | moli | 2,2 | 109—110° vapori | | |
| | — $H_2SO_4$ (faţă de ac. metacrilic) | % | 3 | | | |
| | — hidrochinonă (faţă de acid metacrilic) | % | 4 | | | |
| | — toluen | ml | 150 | | | |
| DMD22 | — dianol 22 | moli | 1 | 120° în lichid | 2h 1/4 | 65—70 |
| | — acid metacrilic | moli | 2,5 | 109—110 vapori | | |
| | — $H_2SO_4$ (faţă de acid metacrilic) | % | 3 | | | |
| | — hidrochinonă (faţă de ac. metacrilic) | % | 4 | | | |
| | — toluen | ml | 250 | | | |

* Reacţia de esterificare a decurs aproape cantitativ, la purificare s-a pierdut mult produs.

Contrar părerii lui Tabata [6], acidul picric s-a dovedit un inhibitor eficace pentru esterii metacrilici. Îndepărtarea lui este dificilă, insuficientă, culoarea galben vie se menţine şi după spălări repetate şi îndelungate cu soluţie alcalină, adsorbţie pe cărbune activ, pământ decolorant, alumină activă şi schimbători de ioni. P-terţ-butil catecolul recomandat de Gibbs [7] ca inhibator pentru sinteza esterilor metacrilici simpli s-a dovedit bun şi pentru dimetacrilaţii alifatici sintetizaţi, îndepărtîndu-se uşor prin spălări repetate cu soluţii alcaline diluate. De asemenea fentiazina este inhibitor bun dar îndepărtarea ei pune probleme.

*Tabelul 4*

**Caracteristicile dimetacrilaților sintetizați**

| Monomer | Cifră de sap. mg KOH/g | | Puritate | Densitate | Indice de refracție | Solubilitate | Aspect | Analiza elem. | | % O | Comportare la încălzire |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | experim. | calc. | % | g/cm³ | n | | | % C | % H | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| DMED | 560 | 565,6 | 98,9 | 1,05 | 1,4549 | metacrilat de metil, derivați cloruraţi, alcooli, acetonă, insol. în apă | lichid incolor | — | — | — | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMPD 1,3 | 532,11 | 536,24 | 99,2 | 1,035 | 1,4524 | metacrilat de metil, derivați cloruraţi, alcooli, acetonă, insol. în apă | lichid slab gălbui | — | — | — | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMBD 1,4 | 497,52 | 502,97 | 98,91 | 1,021 | 1,4553 | metacrilat de metil, derivați cloruraţi, alcooli, acetonă, insol. în apă | lichid slab gălbui | — | — | — | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMPD 1,5 | 462,41 | 473,63 | 97,63 | 1,008 | 1,4555 | metacrilat de metil, derivați cloruraţi, alcooli, acetonă, insol. în apă | lichid slab gălbui | — | — | — | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMHD 1,6 | 436,01 | 447,51 | 97,46 | 0,9955 | 1,4562 | metacrilat de metil, derivați cloruraţi, alcooli, acetonă, insol. în apă | lichid slab gălbui | — | — | — | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMH | 450 | 455,28 | 98,8 | PT= 88—89° | — | metacrilat de metil, derivați halogenați, etanol, acetonă, insol. în apă | cristale albe aciculare | 70 calc : 68,29 ; | 5,6 5,9 ; | 24,4 26,02 | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |
| DMD | 301 | 307,69 | 97,8 | PT= 63 °C | — | metacrilat de metil, derivați halogenați, etanol, acetonă, insol. în apă | cristale albe | 76,2 calc : 75,82 | 6,5 6,59 | 17,3 17,58 | polimerizează dînd un produs insolubil, infuzibil |

*Tabelul 4* (continuare)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DMHDEG | 335,8 | 336 | 99,99 | PT=79—80 °C | — | metacrilat de metil etanol parţial, la cald total, acetonă, benzen, derivaţi halogenaţi, insol. în apă | cristale albe | 65,5 calc : 64,67 | 6 6,59 | 28,5 28,75 | polimerizează dînd un produs insolubil, influzibil |
| DMD 22 | 247,6 | 248,2 | 99,76 | — | — | metacrilat de metil, acetonă, derivaţi halogenaţi, acetat de metil, insol. în apă | lichid foarte vîscos gălbui | 72 calc : 71,68 | 6,8 7,08 | 21,2 21,24 | polimerizează dînd un produs moale gelatinos insolubil şi infuzibil |

* Analizele elementare s-au efectuat la Inst. Petrochim. Ploieşti ; Laboratorul de cercetare-analize.

**Benzile caracteristice elementelor principale de structură din spectrele de infraroşu (cm $^{1}$)** *Tabelul 5*

| Monomer | $\nu_{C-H}$ | $\nu_{C=C}$ arom. | $\nu_{C-C}$ | $\nu_{C=O}$ | $\delta_{CH2}\delta_{CH3}$ | $\delta_{-CH3}$ | $\nu_{Ar-O}$ | $\nu_{C-O-C}$ | $\gamma_{CH}$ arom. | $\delta$ C–C(C)–C–C | H, H > $C_2$= |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DMH | 2 850, 2 420, 2 950, 2 470 | 1 500, 1 620 i, m | 1 680 m | 1 740 i | 1 450 m | 1 380 m | 1 300 i | 1 140 i | 800 m | — | 890 |
| DMHDEG | 2 880, 2 920 2 950, 2 970 m, s | 1 500, 1 620 i, m | 1 630 m | 1 720 i | 1 450 i | 1 380 m | 1 310 i | 1 180 i | 810 i | — | 890 |
| DMD | 2 850, 2 920, 2 950, 3 025, 3 100 m, s | 1 500, 1 600 i, m | 1 630 m | 1 740 i | 1 450 i | 1 380 m | 1 310 i | 1 180 i | 810 m | 1 210m, i | 890 |
| DMD 22 | 2 900, 3 000 m, s | 1 500 i | 1 620 m | 1 720 i | 1 450 m | 1 380 m, s | 1 310 1 280 | 1 180 i | 810 i | 1 255 m | 890 |
| DMED | 2 925, 2 950 m, s | — | 1 630 m | 1 720 i | 1 450 m | 1 380 s | — | 1 150 i | — | — | 840 i |
| DMPD 1, 3 | 2 900, 2 950, 2 970 m, s | — | 1 650 m | 1 730 i | 1 450 m 720 s | 1 380 s | — | 1 180 i | — | — | 840 i |
| DMBD 1, 4 | 2 910, 2 950, 2 970 m, s | — | 1 650 m | 1 730 i | 1 450 m 720 s | 1 350 m | — | 1 180 i | — | — | 840 i |
| DMPD 15 | 2 950, 2 900 2 875 m, s | — | 1 650 m | 1 730 i | 1 450 m 730 m | 1 350 1 300 m | — | 1 180 i | — | — | 840 i |
| DMHD 1, 6 | 2 950, 2 900 2 875 m, s | — | 1 650 m | 1 730 i | 1 450 m 730 m | 1 300— 1 350 m | — | 1 180 i | — | — | 840 i |

i — intens ; m — mediu ; s — slab

Dimetacrilații aromatici și aromatic-alifatici s-au sintetizat în condiții propri cu randamente bune (tabelul 2 și 3).

Caracteristicile dimetacrilaților sintetizați redate în tabelul 4, sînt optime pentru copolimerizare. Benzile caracteristice din spectrele de infraroșu a elementelor principale de structură din dimetacrilați sînt redate în tabelul 5 și corespund cu cele indicate în literatură.

## Concluzii

S-au sintetizat și caracterizat în condiții variate, stabilindu-se cele optime, o serie de dimetacrilați alifatici, aromatici și aromatic-alifatici propuși a fi utilizați pentru sinteza unor copolimeri cu metacrilatul de metil în vederea folosirii lor drept modele pentru studii fotoelastice.

## BIBLIOGRAFIE


1. M. M. Leven, Proc. Int. Symp. Photoelasticity ed. de : M. M. Frocht, Pergamon Press, New York, 1963, p. 145—168.
2. I. Slowikovska, Internationales spannungsoptische symposium, Berlin, 10—15 aprilie 1961, p. 189—194.
3. H. Wolf, Spannungsoptik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.
4. N. Iosipescu, Introducere în fotoelasticitate vol. I și II, Ed. tehnică, București, 1958, 1960.
5. P. Sigwaldt, Syntheses et polymerisation de quelques esters des polialcools avec des acids non saturés, Ed. Durand, Paris, 1954.
6. Y. Tabata, K. Ishigur, K. Oshimo și H. Sobue, J. Polymer Sci., A—2, 2 445 (1964).
7. P. Y. Gibbs, Pat. englez 79, 3 047 (1958).


## CHEMICAL – STRUCTURE PHOTOELASTIC PROPERTIES CORELATION STUDY, BASED ON POLYMERS MODELS

### I. Considerations upon the synthesis of some tetrafunctional methacrylic comonomers used to create models for photoelastic studies


SUMMARY

The paper presents a specific synthesis and characteristics of some proposed aliphatic-aromatic, aromatic and aliphatic metacrylic comonomers, used in the synthesis of some copolymers models, for photoelastic studies destination.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# SINTEZA ŞI POSIBILITĂŢI DE UTILIZARE ALE ACIDULUI METILENDISALICILIC PENTRU DOMENIUL COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

DE

I. NANU, ERICA GROS, IOSIF GROS, RICHARD PAPE

*Primită la redacţie: 1.10.81*

După cum se ştie construcţia compuşilor macromoleculari de sinteză s-a putut desfăşura cu rapiditate cînd a devenit clar principiul funcţionalităţii.

În general, compuşii organici cu moleculă mică, posedînd de obicei 2 sau 3 funcţiuni sînt puşi în condiţii de a reacţiona în vederea unei serii de reacţii de creştere liniară sau tridimensională. Funcţiile reactive pot fi de acelaşi fel pe un schelet dat sau diferite (de ex. oxiacizi, aminoacizi) principial fiind utilizate toate în sistemele de polireacţii.

Compusul chimic ce se propune atenţiei, acidul metilendisalicilic, (AMDS), reprezintă o situaţie particulară, interesantă, deoarece funcţiile chimice diferite ale scheletului, pot fi solicitate separat în polireacţii de creştere.

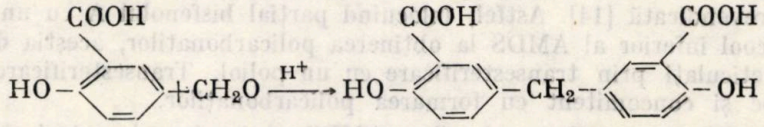
În principiu acidul AMDS, ar putea funcţiona ca biacid aromatic, respectiv ca bisfenol şi urmînd căi cunoscute, s-ar putea obţine o mare varietate de polimeri. În acelaşi timp pe fiecare macromoleculă ar trebui să rămînă într-o repetiţie corespunzătoare, funcţia neutralizată în reacţia de creştere.

Această funcţie restantă, repetată, ar putea da polimerului fie proprietăţi particulare, fie posibilităţi de reacţie polimer-analoagă ulterioară.

Situaţia acestor structuri, în sine, este cunoscută la un număr de polimeri, pe care se pot realiza reacţii ulterioare de modificare. Ceea ce este mai puţin obişnuit, este prezenţa concomitentă de funcţiuni chimice diferite pe aceeaşi moleculă de bază, care participă la construcţii numai cu un tip de funcţie.

Chiar primele produse de modificare chimică realizate pe molecula AMDS, ar putea avea proprietăţi şi utilizări ca auxiliari pentru compuşi macromoleculari.

Obţinerea AMDS prin reacţia de condensare a acidului salicilic cu formaldehidă în prezenţă de acizi minerali, este revendicată pentru prima dată într-un brevet din 1889 [1], reluat de Madsen în 1907 [2].




(1)

Clemmensen şi Heitmann [3] efectuează un prim studiu privind obţinerea AMDS cît şi unele reacţii ale acestuia.

Din lucrările apărute privind condiţiile de sinteză rezultă că raportul molar acid salicilic : formaldehidă variază între 1,5—1,8 la 1.

Drept acizi minerali se folosesc fie acidul sulfuric, a cărei concentrație în mediul de reacție variază între 27% [3] și 50% [4], fie acidul clorhidric cînd concentrația în amestecul de reacție este în jur de 5% [2].

Ca sursă de formaldehidă se utilizeaza în general formol de 30–40%, se poate utiliza și trioxan cînd mediul de reacție este acid acetic, utilizînd catalizator $H_2SO_4$ [5].

Amestecul de reacție se încălzește la temperatura de reflux (104–117 °C) timp de 4–12 ore.

AMDS rezultă sub forma unui precipitat cristalin care se filtrează și se spală cu multă apă.

În unele lucrări [3] se recomandă extracția acidului salicilic nereacționat cu benzen. Produsul obținut este format practic numai din izomerul bis-(3 carboxi-4 oxifenil) metan [4] avînd structura conform formulei (1), ceilalți izomeri posibili sînt în cantități neglijabile.

AMDS se prezintă sub formă de cristale albe, ușor solubile în eter etilic, alcool etilic și acetonă respectiv greu solubile în: apă, benzen și cloroform.

La încălzire la 180 °C începe să scindeze $CO_2$ și se colorează în roșu, iar la temperaturi peste 310 °C se transformă într-o masă insolubilă în solvenți uzuali și soluții alcaline, degajîndu-se produse de tip fenolic [2].

Temperatura de topire cu descompunere indicată de diferiți autori variază între 238 și 244 °C.

Harden și colaboratorii [6] efectuează un studiu toxicologic al AMDS față de stafilococus aureus.

Urmare a funcțiunilor multiple pe care le prezintă AMDS, acesta a fost punctul de plecare pentru numeroase transformări chimice.

Astfel s-au studiat unii esteri și derivați acetilați [7], cît și derivați cu brom și iod [3]. Totodată au fost sintetizați cîțiva coloranți, avînd la bază structura AMDS [8, 9].

Potnis și Khanolker [10, 11] efectuează un studiu privind obținerea unor rășini alchidice, în care anhidrida ftalică a fost parțial sau total înlocuită cu AMDS. Ca polioli s-au utilizat: glicerina, pentaeritrită, trimetilolpropan și trietilenglicol.

În concluzia acestui studiu se afirmă că AMDS duce la rășimi alchidice care prezintă în condiții economice proprietăți de film excelente.

Într-un patent mai vechi [12] se revendică obținerea unor rășini ai AMDS cu colofoniu și alcooli (mono și poli) cu sau fără adaos de acizi grași, utilizabili în industria de lacuri.

În anumite condiții reacția de condensare dintre acidul salicilic și formaldehide duce la produse macromoleculare care își pot găsi utilizări ca plastificatori la amestecurile de betoane și pentru scăderea rezistenței hidraulice a soluțiilor de foraj [13].

Utilizarea AMDS în obținerea unor policarbonați reticulați a fost de asemenea revendicată [14]. Astfel, înlocuind parțial bisfenolul A cu un ester al unui alcool inferior al AMDS la obținerea policarbonaților, aceștia din urmă pot fi reticulați prin transesterificare cu un poliol. Transesterificarea poate avea loc și concomitent cu formarea policarbonaților.

Datorită funcțiunilor carboxilice AMDS poate duce la esteri simpli sau poliesteri saturați respectiv nesaturați, unde grupele fenolice pot rămîne ca atare sau să se facă uz de ele pentru reacții de modificare respectiv reticulare. Astfel de exemplu prin esterificarea grupelor fenolice se pot obține esteri direcți și indirecți. Totodată AMDS ar putea fi transformat prin reacția cu

acidul clor-acetic într-un acid carboxilic tetrafuncțional care poate găsi utilizări multiple, avînd în vedere structura complexă a acestuia.

În prezenta lucrare ne-am propus să urmărim sinteza AMDS și obținerea unor esteri și poliesteri.

## Partea experimentală

a) Substanțe utilizate
- acid salicilic p.a. sau farmaceutic
- formol 37%, tehnic
- acid sulfuric, p.a.
- mono și dialcooli, p.a.

b) Aparatura și tehnica de lucru

Sintezele AMDS s-au efectuat într-un balon cu 3 gîturi cu agitator și refrigerent ascendent.

La sinteza esterilor simpli s-a lucrat în cataliză acidă (acid sulfuric, acid p. toluen sulfonic) cu sau fără antrenant (ex. toluen)

Poliesterii saturați s-au sintetizat prin tehnica în topitură lucrînd la început la presiunea atmosferică și pe măsura înaintării reacției s-a scăzut presiunea remanentă din sistem pînă ce în final s-au atins 3–5 bari.

Masa moleculară s-a determinat cu vaporosmometru tip Knauer, utilizînd ca solvent metil-etil cetona, la temperatura de 37 °C. S-au determinat cîte 4 puncte la fiecare probă, calculul s-a efectuat prin regresie liniară.

## Rezultate și discuții

*Sinteza acidului metilendisalicilic (AMDS).* Avînd în vedere informațiile sumare apărute în literatură în legătură cu sinteza AMDS, s-a reluat această problemă, studiindu-se influența principalilor parametri.

Raportul molar optim între acidul salicilic și formaldehidă este în jurul valorii teoretice de 2 : 1. Lucrînd la acest raport, mărit față de indicațiile din literatură, de maxim 1,8 : 1, s-au obținut un randament mai mare, fără a influența negativ calitatea produsului. Dacă se micșorează raportul molar pînă la sub 1.5 : 1 atunci apar produse de policondensare insolubile.

O concentrație de acid sulfuric în mediul de reacție în jur de 25%, duce la rezultate corespunzătoare, la un timp de reacție de numai 4 ore la temperatura de reflux.

Extracția acidului salicilic nereacționat cu benzen, menționată în literatură [4] s-a dovedit ca nejustificată, deoarece cantitatea de acid salicilic rămasă este relativ mică și se dizolvă foarte bine în apă caldă.

S-a constatat că se obține un produs ușor filtrabil, cristalin, dacă după terminarea reacției se mai adaugă un volum de aprox. 25–50% apă (fin volumul total de reacție) și încălzind amestecul din nou pînă la temperatura de fierbere.

Randamentul față de acidul salicilic a fost de 98–99%. AMDS se prezintă sub formă de cristale albe, care în contact cu aerul și lumina chiar la temperatura camerei, primesc o nuanță roză.

Produsul astfel obținut are o puritate corespunzătoare pentru majoritatea utilizărilor, exceptînd sintezele de poliesteri (saturați și nesaturați) atunci cînd se utilizează 1,2 propilenglicolul, căci are loc deshidratarea acestuia din urmă la alcoolul alilic în cursul reacției. Am atribuit această comportare prezenței unor cantități mici de $H_2SO_4$ adsorbit pe cristalele de AMDS și care nu au putut fi îndepărtate prin spălările repetate cu apă caldă.

Eliminarea acestui acid rezidual s-a efectuat prin dizolvarea AMDS în soluție apoasă de $Na_2CO_3$ și reprecipitare prin adaos de soluție de HCl.

AMDS astfel purificat nu a mai condus la apariția alcoolului alilic în cursul sintezei poliesterilor avînd la bază 1,2-propilenglicol.

Caracteristicile produsului obținut sînt redate în tabela 1.

*Tabela 1*

**Caracteristicile AMDS**

| Nr. crt. | Caracteristica | U/M | Valoarea | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Teoretică | Găsită |
| 1 | Masa moleculară | | 288,3 | 289 |
| 2 | Temperatura de topire | | | 240—244 |
| 3 | Analiza elementară | | | |
| | C | % | 62,5 | 61,9 |
| | H | % | 4,2 | 4,4 |
| 4 | Indice de aciditate | mg KOH/g | 389,3 | 392 |

Temperatura de topire indicată de diferiți autori variază între 238 – 244 °C, acest interval relativ mare se explică probabil atît datorită descompunerii în jurul temperaturii de topire cît și prezenței urmelor din ceilalți izomeri.

Analizele RMN și IR ale produsului purificat au arătat că în produs sînt numai nuclee benzenice 1, 2, 4, trisubstituite, deci izomerul bis-(3 carboxi-4 oxifenil) metan.

Sărurile de sodiu respectiv potasiu ale AMDS sînt foarte ușor solubile în apă, dar nu pot cristaliza din aceste soluții. La evaporare, aceste soluții devin roșu-brune, își măresc vîscozitatea, ca în final să rezulte o masă rășinoasă brună. La acidularea acestor soluții se separă în prima fază un produs moale lipicios, care după cîteva minute se transformă într-un produs solid cristalin.

## Sinteza esterilor

Esterii s-au obținut în cataliză acidă, cu $H_2SO_4$ sau acid p-toluen sulfonic în proporție de 1 – 5% molar față de AMDS, la un exces de alcool de pînă la 300%.

La alcooli inferiori se poate utiliza toluenul ca antrenant, la alcooli superiori (de la $C_7$ în sus) nu mai este indicat adaosul de toluen, deoarece AMDS este puțin solubil în amestecul de reacție.

Caracteristicile esterilor sintetizați sînt indicate în tabela 2.

Esterul etilic a fost purificat prin recristalizare din alcool etilic, respectiv din acetonă și se prezintă sub formă de cristale albe.

Purificarea esterului butilic s-a efectuat prin distilare în vid, la 170 – 175 °C, la o presiune remanentă de 7 – 8 mbari, o cantitate relativ mare (pînă la 50%) din produsul inițial se transformă într-o masă rășinoasă în cursul distilării (procese de reesterificare).

Esterul obținut a fost recristalizat din alcool etilic respectiv din acetonă.

*Tabela 2*

**Caracteristicile unor esteri ai AMDS**

| Nr. crt. | Esterul | Masa molec. | | Ind. de sap. | | Temp. de topire |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Teoret. | Găsită | Teoret. | Găsită | |
| 1 | Etilic | 344,4 | 343 | 325,8 | 328 | 106—109 |
| 2 | Butilic | 400,5 | 400 | 280,1 | 279 | 66—67 |
| 3 | Heptilic | 484,6 | 482 | 231,5 | 236 | |
| 4 | 2-Etilhexilic | 512,7 | 518 | 218,8 | 211 | |

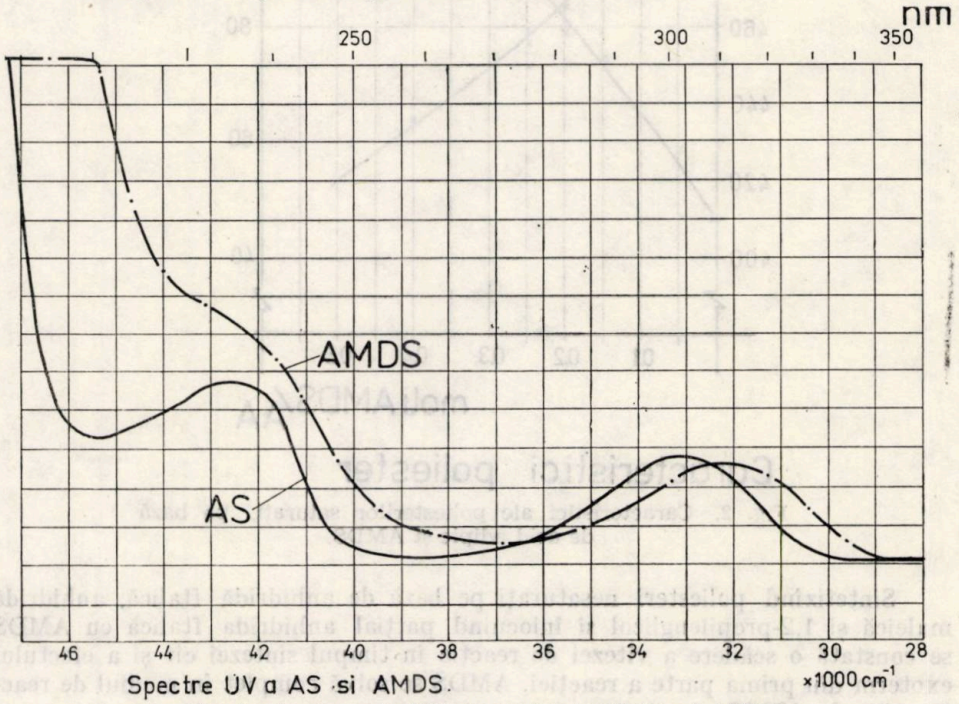
Analiza elementară a esterului butilic a dus la următoarele valori:

| | | | |
|---|---|---|---|
| % C teoretic | 68,9 | găsit | 69,5 |
| % H teoretic | 7,1 | găsit | 7,4 |

Analizele prin spectroscopie IR și RMN ale esterului au dovedit că este un produs cu un înalt grad de puritate, singurul izomer prezent fiind cel al acidului bis-(3 carboxi-4 oxifenol) metan.

Esterul heptilic respectiv 2-etilhexilic sînt lichide vîscoase ușor colorate.

Testînd esterul 2-etilhexilic ca plastifiant pentru PVC, s-a constatat că are o comportare tipică de plastifiant secundar.




Spectre UV a AS și AMDS.

Fig. 1. Spectrele în UV ale acidului salicilic și AMDS.

Absorbția în UV a AMDS respectiv a esterilor acestuia este similară cu cea a acidului salicilic respectiv a esterilor acestuia, așa cum rezultă din fig. 1.

### Sinteze de poliesteri saturați și nesaturați

Poliesterii saturați care conțin în structura AMDS pot deveni interesanți atît pentru studiul efectului structurii aromatice asupra proprietăților acestora cît mai ales pentru multiplele posibilități pe care le conferă grupele fenolice prin transformarea concomitentă sau ulterioară a acestora.

S-au sintetizat prin tehnica în topitură, la 200 °C o serie de poliesteri saturați avînd la bază acidul adipic și 1,2 propilenglicolul, iar ca întrerupător de lanț acidul lauric. Înlocuind parțial acidul adipic cu AMDS s-au obținut o gamă variată de poliesteri la care indicele de hidroxil și viscozitatea cresc cu mărirea conținutului de AMDS așa cum rezultă din fig. 2 și fig. 3.

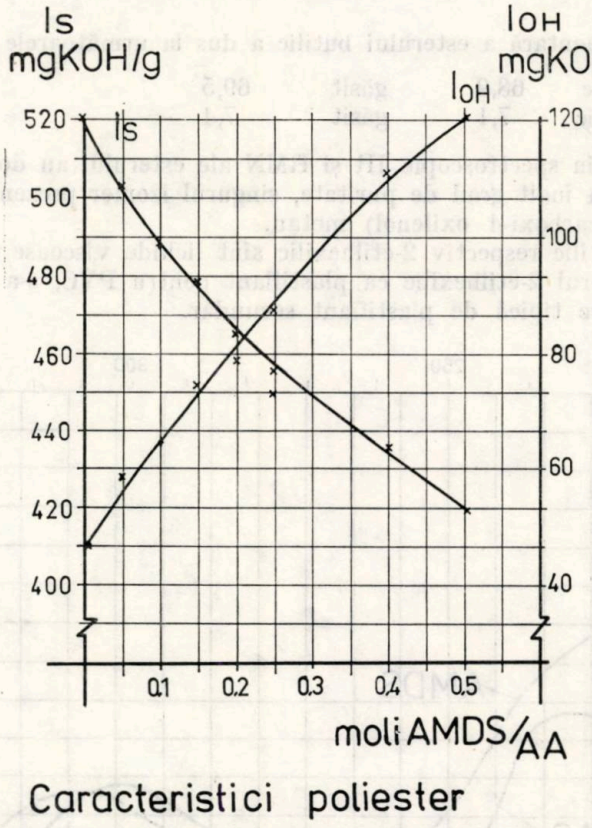



Fig. 2. Caracteristici ale poliesterilor saturați, pe bază de acid adipic și AMDS.

Sintetizînd poliesteri nesaturați pe bază de anhidridă ftalică, anhidridă maleică și 1,2-propilenglicol și înlocuind parțial anhidrida ftalică cu AMDS se constată o scădere a vitezei de reacție în timpul sintezei cît și a efectului exoterm din prima parte a reacției. AMDS se solvă complet în mediul de reacție abia la 160 °C.

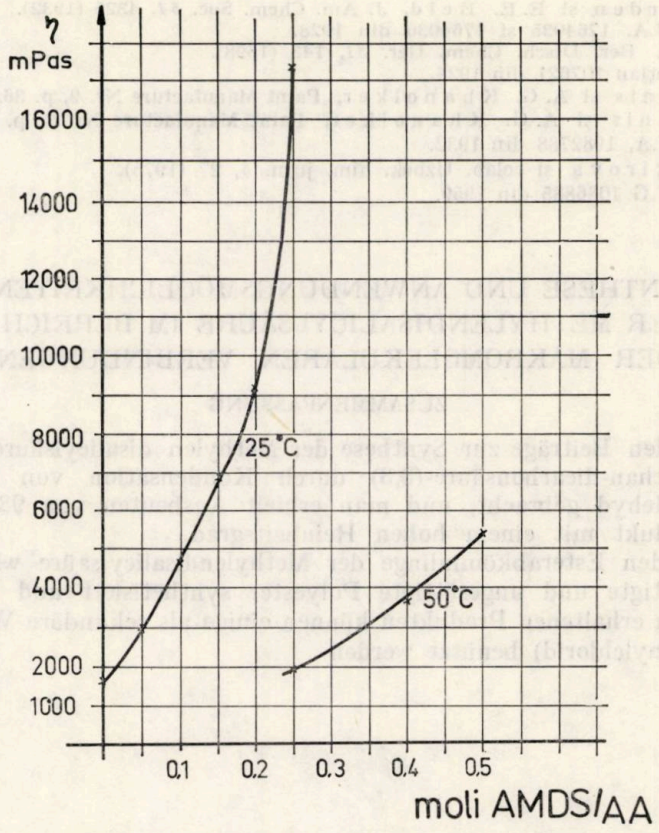



Fig. 3. Variația vîscozității poliesterilor saturați, pe bază de acid adipic și AMDS.

Vitezele de întărire a poliesterilor sintetizați scad cu creșterea cantității de AMDS prezent în compus. Există deci posibilitatea de a regla astfel reactivitatea acestor rășini.

## Concluzii

Au fost aduse contribuții la sinteza acidului metilendisalicilic prin condensarea acidului salicilic cu formaldehidă, obținînd randamente de 98–99% și un produs cu o puritate avansată.

S-au sintetizat și caracterizat derivați de tip esteri ai acidului metilendisalicilic ca : esteri simpli, poliesteri saturați și nesaturați. Dintre produsele obținute unele prezintă proprietăți de plastifianți secundari pentru poli (clorura de vinil).

## BIBLIOGRAFIE

1. Patent german, 49 970 din 1889 (C 1898 I 616).
2. E. H. Madsen, Arch. der Pharm. *245*, 42 (1907) (C 1907 I 1322).
3. B. Oddo, Am. chim applicata *30*, 180 (1940).
4. E. Clemmensen și A. H. C. Heitmann, J. Am. Chem. Soc. *33*, 733 (1911).
5. W. H. Smith, E. E. Sager și I. Sievens, J. Anal. Chem. *21*, 1334 (1949).

6. W. C. Harden şi E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. *54*, 4325 (1932).
7. Patent S.U.A, 1764035 şi 1764036 din 1928.
8. L. Kahl, Ber. Dtsch. Chem. Ger. *31*, 143 (1898).
9. Patent elveţian 107621 din 1924.
10. S. P. Potnis şi A. G. Khanolker, Paint Manufacture Nr. 9, p. 36, 1974.
11. S. P. Potnis şi A. G. Khanolker, Paint Manufacture Nr. 3, p. 20, 1975.
12. Patent S.U.A, 1982788 din 1932.
13. F. A. Sakirova şi colab. Uzbek. him. jurn. *5*, 27 (1975).
14. Patent R.F.G 1086885 din 1959.

## SYNTHESE UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER METHYLENDISALICYLSÄURE IM BEREICH DER MAKROMOLEKULAREN VERBINDUNGEN

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Beiträge zur Synthese der Methylen disalicylsäure 4,4-Dioxy--diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3) durch Kondensation von Salicylsäure mit Formaldehyd gebracht, und man erhielt Ausbeuten von 98–99% und ein Endprodukt mit einem hohen Reinheitsgrad.

Es wurden Esterabkömmlinge der Methylendisalicylsaüre wie : einfache Ester, gesättigte und ungesättigte Polyester synthetisiert und beschrieben.

Von den erhaltenen Produkten können einige als sekundäre Weichmacher für Poly (vinylchlorid) benützt werden.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# POLIESTERI NESATURAŢI, CU CONŢINUT DE AZOT TERŢIAR

DE

VIRGINIA MANOVICIU, I. MANOVICIU, Z. IAKAB

*Primită la redacţie: 30.10.81*

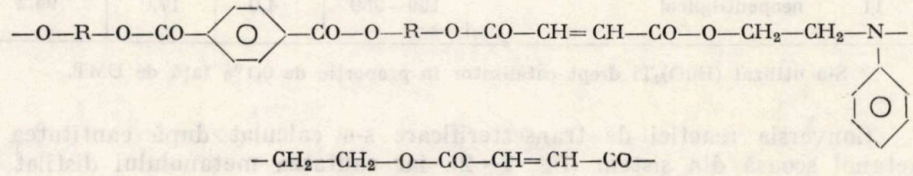
Este cunoscut faptul că realizarea unei simetrii moleculare, prin introducerea în structura poliesterilor nesaturaţi a nucleelor benzenice p-substituite, conferă polimerilor proprietăţi avantajoase, comparativ cu produse de „uz general", mai ales în ceea ce privesc rezistenţa la agenţi chimici, stabilitatea termică şi dimensionată, caracteristicile reologice. În plus, sinteza în două faze, indispensabilă dacă se porneşte de la dimetiltereftalat, asigură o repartiţie mai uniformă a nesaturării în lanţul poliesterului nesaturat.

Se ştie, de asemenea, că procesul de tridimensionalizare a poliesterilor nesaturaţi, cunoscut sub denumirea de întărire, în esenţă o reacţie de copolimerizare cu un monomer nesaturat, poate fi realizat şi la rece, dacă se utilizează sisteme de iniţiere de tip redox. În acest sens, deosebit de eficiente s-au dovedit cuplurile amine terţiare—peroxid.

Ţinînd seama de aceste aspecte, precum şi de faptul că aminele au un efect pozitiv asupra vitezei reacţiei de poliesterificare [1—7], a apărut ideea înglobării aminei în însăşi catena poliesterului nesaturat. Pe această cale, se elimină dezavantajele provocate de rămînerea aminei în masa poliesterului, cu afectarea unora din proprietăţile lui fizico-mecanice [5] şi apare posibilitatea ca poliesterul să cîştige capacitatea de a se întări la rece, numai cu adaos de peroxid.

Introducerea atomului de azot terţiar în structura poliesterilor nesaturaţi se realizează, folosind, în calitate de reactant suplimentar, următoarele tipuri de substanţe : amine secundare [4], amine primare [5—8, 12, 20], glicoli cu azot [1, 9—19], aminoacizi [6, 12, 21], amincalcooli [12], acizi dicarboxilici cu azot [12].

În prezenta lucrare, sînt redate rezultatele obţinute la sinteza şi caracterizarea unei serii de poliesteri nesaturaţi, avînd următoarea structură de principiu :




În calitate de componentă dihidroxilică, s-au folosit produşi de transesterificare ai dimetiltereftalatului cu unii glicoli alifatici. Componenta nesaturată a fost anhidrida maleică, iar, drept compus cu azot, s-a utilizat N, N-dietanolanilina.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materii prime

Dimetiltereftalatul (D.M.T.), puritate minimă 99,5% (C.P. Brazi)
Etilenglicol (E.G.), puritate minimă 99% (C.P. Brazi)
1,2-Propilenglicol (1,2 P.G.) p.a – (Hüls)
1,3-Propilenglicol (1,3 P.G.) p.a. – (Merck)
1,3-Butilenglicol (1,3 B.G.) p.a – (Hüls)
1,4-Butilenglicol (1,4 BG.) p.a – (Hüls)
2,3-Butilenglicol (2,3 B.G) p.a – (Fluka)
1,5-Pentandiol (1,5 P.D.) p.a. – (Merck)
1,6-Hexandiol (1,6 H.D.) p.a – (Bayer)
Dietilenglicol (D.E.G.), tehnic – (C.P. Brazi)
Dipropilenglicol (P.P.G.), tehnic – (Fluka)
Neopentilglicol (N.P.G.), tehnic – (B.A.S.F.)
Anhidridă maleică (A.M), 99,7% – (Stoll)
Stiren, monomer – (C.P. Pitești)
N, N-Dietanolanilină (D.E.A.) sinteză proprie din anilină și etilenoxid [22].

### Modul de lucru și rezultate

Sinteza s-a condus în două faze: transesterificarea și policondensarea, în aparatură convențională pentru acest scop. Condițiile transesterificării sînt menționate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Condițiile reacției de transesterificare.**
**Raport molar DMT/glicol = 1/2,2; catalizator PbO 0,01% față de DMT**

| Nr. probei | Diolul | Temperatura în balon °C | Durata sintezei ore | Metanol distilat ml | Conversia % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Etilenglicol | 187—215 | 2,7 | 40,0 | 98,8 |
| 2 | 1,2-propilenglicol | 186—210 | 2,5 | 40,5 | 99,5 |
| 3 | 1,3-propilenglicol | 200—220 | 2,3 | 39,4 | 97,3 |
| 4 | 1,3-butilenglicol | 203—214 | 2,5 | 37,5 | 92,6 |
| 5 | 1,4-butilenglicol* | 155—170 | 0,8 | 37,0 | 91,4 |
| 6 | 2,3-butilenglicol | 187—218 | 6,8 | 31,5 | 77,8 |
| 7 | 1,5-pentandiol | 210—250 | 2,5 | 40,5 | 99,5 |
| 8 | 1,6-hexandiol | 210—250 | 1,7 | 40,5 | 99,5 |
| 9 | dietilenglicol | 221—250 | 3,3 | 36,0 | 88,9 |
| 10 | dipropilenglicol | 202—242 | 10,0 | 30,2 | 75,1 |
| 11 | neopentilglicol | 199—250 | 4,0 | 17,0 | 96,2 |

* S-a utilizat $(BuO)_4Ti$ drept catalizator în proporție de 0,1% față de DMT.

Conversia reacției de transesterificare s-a calculat după cantitatea de metanol scoasă din sistem (fig. 1—2), iar calitatea metanolului distilat s-a verificat prin indicii de refracție, comparați cu curbe etalon.

Timpul de reacție variază între 2,5—4 ore, cu excepția probelor 6 și 10, sa căror componente hidroxilice au numai OH secundari.

Produșii obținuți prin transesterificare au fost purificați prin spălări succesive cu apă caldă —60°— (glicolii și metanolul sînt solubili în apă) sub

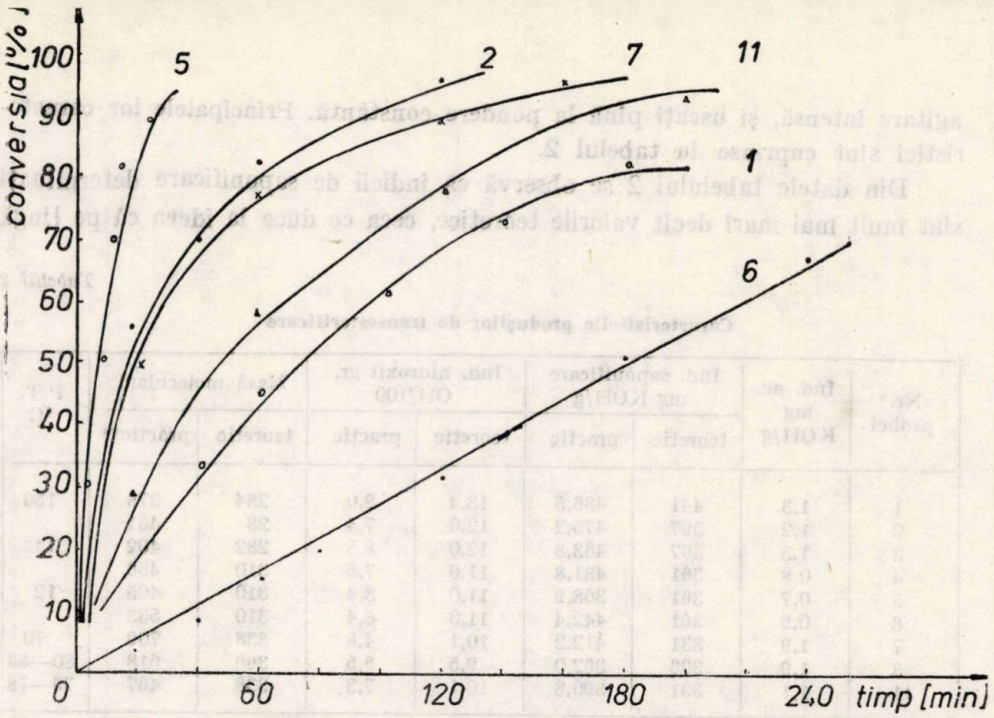



Fig. 1. Evoluția conversiei în timp la transesterificarea DMT. Notațiile corespund tabelului 1.

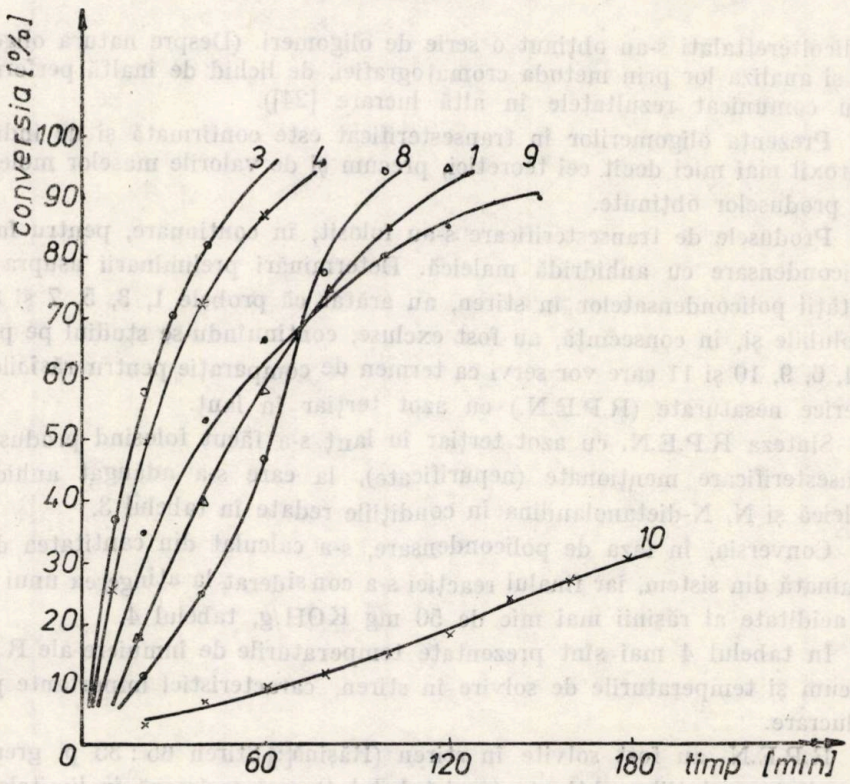



Fig. 2. Evoluția conversiei în timp la transterificarea DMT. Notațiile corespund tabelului 1.

agitare intensă, şi uscaţi pînă la pondere constantă. Principalele lor caracteristici sînt cuprinse în tabelul 2.

Din datele tabelului 2 se observă că indicii de saponificare determinaţi sînt mult mai mari decît valorile teoretice, ceea ce duce la ideea că pe lîngă

*Tabelul 2*

**Caracteristicile produşilor de transesterificare**

| Nr.* probei | Ind. ac. mg KOH/g | Ind. saponificare mg KOH/g | | Ind. hidroxil gr. OH/100 | | Masă moleculară | | P.T. °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | teoretic | practic | teoretic | practic | teoretic | practic** | |
| 1 | 1,3 | 441 | 486,5 | 13,4 | 9,0 | 254 | 379 | 150 |
| 2 | 1,2 | 397 | 475,2 | 12,0 | 7,4 | 28 | 461 | |
| 3 | 1,3 | 397 | 463,8 | 12,0 | 8,5 | 282 | 402 | 143 |
| 4 | 0,8 | 361 | 431,8 | 11,0 | 7,5 | 310 | 456 | |
| 5 | 0,7 | 361 | 368,9 | 11,0 | 8,4 | 310 | 405 | 12 |
| 6 | 0,9 | 361 | 442,4 | 11,0 | 6,4 | 310 | 533 | |
| 7 | 1,9 | 331 | 412,2 | 10,1 | 4,8 | 338 | 709 | 70 |
| 8 | 1,9 | 306 | 362,0 | 9,5 | 5,5 | 366 | 618 | 80—84 |
| 11 | 1,1 | 331 | 390,8 | 10,1 | 7,3 | 338 | 467 | 75—78 |

* Numerele corespund notaţiilor din tabelul 1.
** Determinările s-au făcut pe baza conţinutului de grupe hidroxilice.

diglicoltereftalaţi s-au obţinut o serie de oligomeri. (Despre natura oligomerilor şi analiza lor prin metoda cromatografiei, de lichid de înaltă performanţă s-au comunicat rezultatele în altă lucrare [24]).

Prezenţa oligomerilor în transesterificat este confirmată şi de indicii de hidroxil mai mici decît cei teoretici, precum şi de valorile maselor moleculare ale produselor obţinute.

Produsele de transesterificare s-au folosit, în continuare, pentru faza de policondensare cu anhidridă maleică. Determinări preliminarii asupra solubilităţii policondensatelor în stiren, au arătat că probele 1, 3, 5, 7 şi 8 sînt insolubile şi, în consecinţă, au fost excluse, continuîndu-se studiul pe probele 2, 4, 6, 9, 10 şi 11 care vor servi ca termen de comparaţie pentru răşinile poliesterice nesaturate (R.P.E.N.) cu azot terţiar în lanţ.

Sinteza R.P.E.N. cu azot terţiar în lanţ s-a făcut folosind produsele de transesterificare menţionate (nepurificate), la care s-a adăugat anhidrida maleică şi N, N-dietanolanilina în condiţiile redate în tabelul 3.

Conversia, în faza de policondensare, s-a calculat din cantitatea de apă eliminată din sistem, iar finalul reacţiei s-a considerat la atingerea unui indice de aciditate al răşinii mai mic de 50 mg KOH/g, tabelul 4.

În tabelul 4 mai sînt prezentate temperaturile de înmuiere ale R.P.E.N precum şi temperaturile de solvire în stiren, caracteristici importante pentru prelucrare.

R.P.E.N. au fost solvite în stiren (Răşină : Stiren 65 : 35 p. greutate), viscozitatea soluţiilor obţinute (vezi tabelul 4) se încadrează în limitele standardizate cu excepţia probelor 18 şi 20.

*Tabelul 3*

**Condiţiile reacţiei de policondensare**

| Nr. probei | Transesterificatul | Anh. maleică moli/mol DMT | Dietanol anilină moli/mol A.M. | Temperatura în balon °C | Timp reacţie ore | Apă de reacţie ml | Conversie % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 2 | 1 | 0,05 | 160—180 | 3,0 | 11,5 | 85,2 |
| 13 | 9 | 1 | 0,05 | 160—200 | 3,3 | 11,8 | 90,7 |
| 14 | 10 | 1 | 0,05 | 180—200 | 2,9 | 6,5 | 89,4 |
| 15 | 4 | 1 | 0,05 | 185—200 | 2,5 | 19,0 | 99,5 |
| 16 | 6 | 1 | 0,05 | 180—205 | 2,0 | 9,1 | 99,5 |
| 17 | 11 | 1 | 0,05 | 160—205 | 2,0 | 8,9 | 99,5 |
| 18 | 2 | 1 | — | 190—210 | 2,0 | 9,0 | 99,5 |
| 19 | 9 | 1 | — | 190—220 | 3,5 | 8,8 | 97,2 |
| 20 | 10 | 1 | — | 190—205 | 7,0 | 7,3 | 81,1 |
| 21 | 4 | 1 | — | 195—215 | 4,0 | 8,9 | 88,8 |
| 22 | 6 | 1 | — | 190—205 | 6,0 | 8,4 | 93,3 |
| 23 | 11 | 1 | — | 190—210 | 6,0 | 7,3 | 81,1 |

* Notaţiile corespund tabelului 1.

*Tabelul 4*

**Proprietăţile fizice ale răşinilor poliesterice nesaturate**

| Nr. probei * | Indice de aciditate mg KOH/g | Temperatura de înmuiere °C | Temperatura de solvire în stiren °C** | Viscozitate sec.*** |
|---|---|---|---|---|
| 12 | 33 | 52—57 | 48 | 258 |
| 13 | 25 | 31—36 | 26 | 270 |
| 14 | 32 | 42—47 | 37 | 250 |
| 15 | 32 | 57—62 | 58 | 183 |
| 16 | 18 | 69—71 | 80 | 210 |
| 17 | 26 | 45—54 | 54 | 288 |
| 18 | 25 | 45—52 | 60 | 500 |
| 19 | 37 | ceros | 53 | 245 |
| 20 | 49 | 31—36 | 51 | 124 |
| 21 | 35 | 37—45 | 78 | 187 |
| 22 | 29 | 61—67 | 80 | 210 |
| 23 | 23 | 44—54 | 65 | 270 |

* Notaţiile corespund tabelului 3.
** Determinările s-au făcut la microscop Boetius.
*** Determinările pe soluţii de 65% în stiren, cu cupa Ford, ⌀=4 mm.

Soluţiile R.P.E.N în stiren s-au supus întăririi la rece. Procesul de întărire, urmărit prin metoda SPI [23], este redat, pentru un tip de răşini, în fig. 3.

Întărirea s-a realizat în sistemul redox de tip peroxid—amină terţiară. La probele 12—17, s-a adăugat numai peroxidul de benzoil (POB) întrucît ele conţin N terţiar în lanţul răşinii, iar pe probele 18—22 s-au realizat două serii de întăriri cu sistemul POB — N, N-dimetilanilină (DMA). Într-o primă serie s-a utilizat cantitatea de POB şi DMA conform standardelor şi în cea de-a doua serie, cantitatea de DMA adăugată a fost astfel calculată, încît conţinutul ei în azot să fie echivalent celui din poliesterul nesaturat în azot.

Din analiza curbelor SPI, se pot trage următoarele concluzii, referitoare la comportarea PEN cu azot în lanţ (probele 12—17):

— maximele exoterme sînt mai ridicate, fapt observat şi pentru alte cazuri în literatură [1, 4], ceea ce demonstrează o reactivitate mai mare a sistemului;

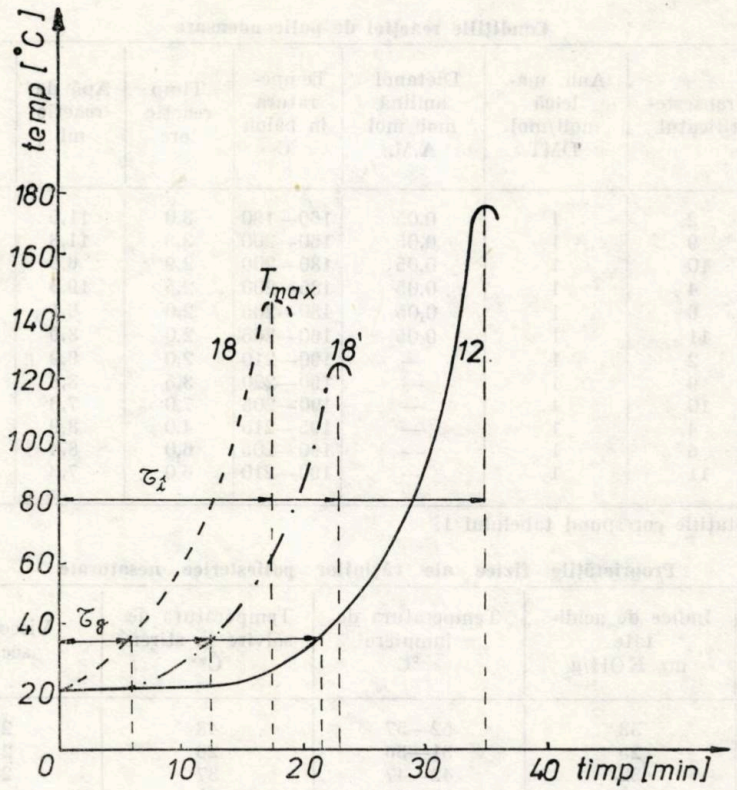



Fig. 3. Curbele S.P.I. pentru proba 12 și 18, conform tabelului 3.

– timpul de gel este în general mai lung, ceea ce foarte probabil din cauza mobilității mai reduse a lanțurilor poliesterice, în comparație cu cea a moleculelor de DMA.

Proprietățile mecanice, vezi tabelul 5, au fost determinate pe epruvete turnate în forme de cauciuc siliconic, cu întărire în sistem redos, cu posttratare la 120° timp de 2 ore și maturare timp de 10 zile la temperatura camerei.

*Tabelul 5*

**Unele proprietăți fizico-mecanice ale PEN întăriți**

| Nr. probei | Rezistența la șoc kgf·cm/cm² | Rezistența la încovoiere kgf/cm² | Duritate kgf/cm² * | Stabilitatea termică Vicat, °C |
|---|---|---|---|---|
| 12 | 2,8 | 2,8 | 3 946 | 126 |
| 13 | 12,5 | nu se rupe | 374 | 25 |
| 14 | 3,8 | 4,7 | 3 458 | 104 |
| 15 | 2,9 | 3,8 | 3 610 | 115 |
| 16 | 1,5 | 3,0 | 4 331 | 107 |
| 17 | 3,0 | 2,3 | 3 182 | 30 |
| 18 | 2,2 | 3,5 | 4 056 | 99 |
| 19 | 8,9 | 12,6 | 2 054 | 33 |
| 20 | 2,7 | 5,2 | 2 434 | 92 |
| 21 | 1,3 | 3,7 | 3 691 | 128 |
| 22 | 1,9 | 3,7 | 4 265 | 86 |
| 23 | 1,3 | 3,1 | 3 020 | 30 |

* Determinările s-au făcut cu consistometre Höppler.

## Concluzii

S-au sintetizat 6 tipuri noi de poliesteri nesaturaţi cu conţinut de N terţiar şi avînd în structură restul acidului tereftalic, acidului maleic, N, N-dietanolanilinei şi unor glicoli alifatici. Polimerii sînt capabili de reticulare la temperatura camerei, numai cu adaos de peroxid de benzoil. Procesul de poliesterificare este mult accelerat, sub influenţa N, N-dietanolanilinei.

### BIBLIOGRAFIE


1. A. D. Valghin, Mater. Plast. Elastom., 37(7), 1971, p. 760 ; 37 (9), 1971, p. 991.
2. A. D. Valghin, V. V. Korşak, D. F. Kutepov, Trud. Mosk. Him.— Tehnol. Inst., 52, 1967, p. 193.
3. V. K. Skubin, D. F. Kutepov, Plast. Massî, 2, 1972, p. 18.
4. V. K. Skubin, D. F. Kutepov, Plast. Massî, 5, 1972, p. 16.
5. V. K. Skubin, D. F. Kutepov, Plast. Massî, 6, 1973, p. 16.
6. G. Malescot, B. Jasse, Bull. Soc. Chim. France, dec. 1974, p. 2688.
7. A. D. Valghin, Vîsokomol. Soed., 6, 1977, p. 1375
8. D. F. Kutepov, A. D. Valghin, Plast. Massî, 7, 1977, p. 69.
9. A. D. Valghin, V. V. Korşak, D. F. Kutepov, C. V. Vasilinte, Plast. Massî, 6, 1966, p. 16.
10. A. D. Valghin, V. V. Korşak, D. F. Kutepov, Plast. Massî, 7, 1966, p. 5.
11. A. D. Valghin, D. F. Kutepov, Plast. Massî, 3, 1971, p. 14.
12. Brevet S.U.A., 3 309 222, 1967, (CA 66, 1967, 105837n).
13. Brevet R.F.G., 1 301 244, 1969 (CA 71, 1969, 102612j).
14. P. Z. Li, Z. V. Mihailova, L. N. Sedov, V. A. Kostigov, Plast. Massî, 12, 1961, p. 11.
15. A. D. Valghin, V. V. Korşak, D. F. Kutepov, Visokomol. Soed., 8 (1), 1966, p. 188.
16. Brevet R.F.G., 1 272 539, 1968 (CA. 69, 1968, 68406s).
17. T. Sulzberg, R. I. Cottler, Macromolecules, 2 (2), 1969, p. 146.
18. Brevet SUA, 3 536 781, 1970 (CA 74, 1971, 4217b).
19. L. H. Vaughan, Plast. Inst. Trans. J., 29, 1961, p. 7.
20. S. V. Gorina, D. F. Kutepov, A. D. Valghin, Vîsokomol. Soed., 6, 1977, 1, 1375.
21. G. Malescot, B. Jesse, Eur. Polym. J., 11(9), 1975, p. 669.
22. K. D. Petrov, Plast. Massî, 3, 1960, p. 52.
23. L. Goerden „Polyester" în Kunststoff-Handbuch Vieweg R., Höchtlen A., Karl. Hanser Ver : München 1969, vol. VIII, p. 306.
24. Otilia Facsko, D. Munteanu, Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, Comunicare la cel de-al II-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1981.


## UNGESÄTTIGTE POLYESTER MIT TERTIÄREM STICKSTOFF

### ZUSAMMENFASSUNG


In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Synthesen und Charakterisierung von ungesättigten Polyestern mit Terephthalsäure –, Maleinsäure –, N, N-Dietanolanilin — sowie mit aliphatischen Glykolresten, dargebracht. Die Existenz der tertiären Stickstoffatome in der Polyesterkette macht ihre Härtung nur mit Peroxydzugabe, bei Raumtemperatur, möglich. Die tridimensionellen Polyester weisen den technischen Produkte ähnliche physikalisch-mechanischen Eigenschaften auf.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 27 (41) Fascicola 1—1982

# CONTRIBUŢII LA EPURAREA PRIN METODE FIZICO-CHIMICE A APELOR REZIDUALE CU CONŢINUT DE DETERGENŢI

DE

V. COCHECI, ADRIANA MARTIN, E. LÖRINCZI, LIDIA VLAD, GEORGETA BURTICĂ, VIORICA DALEA

*Primită la redacţie*: *15.10.81*

Producţia actuală şi consumul ridicat de detergenţi din zilele noastre contribuie la creşterea concentraţiei acestora în reţeaua de canalizare a oraşelor şi implicit în emisari. Efectele dăunătoare ale detergenţilor se datoresc proprietăţilor lor superficial-active, unei anumite nocivităţi proprii moleculelor de detergenţi şi unor însuşiri ale substanţelor însoţitoare din produsul comercial.

În ţara noastră s-a menţinut un ritm ridicat al producţiei de detergenţi, trecîndu-se treptat de la fabricarea exclusivă a detergenţilor anionici şi la fabricarea altor tipuri de detergenţi (neionici şi în viitor cationici).

Literatura de specialitate arată că eliminarea detergenţilor din ape se poate realiza cu eficienţă mai mare sau mai mică, folosind diferite procedee ca, spumarea, aerarea, flotaţia, coagularea, oxidarea, adsorbţia, epurarea biologică, schimbul ionic [1, 2, 3, 4, 5].

Substanţele tensioactive pot fi neutralizate cu alte substanţe tensioactive, iar precipitatul format se poate elimina prin decantare. Astfel, pentru agenţii cation-activi, care reprezintă doar 0,5—1% din consumul de detergenţi, neutralizarea eu substanţele anionice existente în exces în apele reziduale reprezintă una din căile cele mai probabile a tehnologiilor de epurare a viitorului.

În cercetările experimentale intreprinse de noi s-a urmărit eliminarea noilor tipuri de detergenţi, alături de cei clasici, ce vor impurifica în viitor probabil apele reziduale ale fabricilor de detergenţi, prin aplicarea unor metode fizico-chimice.

Cercetările de laborator s-au întreprins pe ape sintetice, conţinînd principalele substanţe care vor fi prezentate în apele reziduale (materii prime, produse finite etc) în raporturi corespunzînd situaţiilor celor mai defavorabile, adică la limitele superioare la care vor putea apărea aceşti impurificatori în apele reziduale.

Caracteristicile amestecurilor de ape reziduale brute sînt redate în tabelul 1. Din interpretarea rezultatelor analizelor de laborator rezultă următoarele caracteristici ale acestor ape:

— aspect tulbure, culoare alb-lăptoasă, $p$H=9,5 şi o turbiditate mare (peste 1 000° $SiO_2$);

— încărcare organică ridicată, oglindită de valorile mari ale indicatorilor CCO—Mn (peste 1,0 g/dm$^3$) şi CCO—Cr (peste 7,5 g/dm$^3$);

— detergenţii anionici şi neionici au fost identificaţi şi dozaţi în apa brută a valori apropiate de cele calculate. Detergenţii cationici nu au mai fost deceaţi datorită neutralizării lor de către detergenţii anionici;

— conținut ridicat al fosfaților și al sulfaților și cantitate relativ scăzută de cloruri și de substanțe extractibile.

Avînd în vedere că apele studiate au turbiditate mare și că încărcarea organică și detergenții pot fi reduși prin coagulare, datorită efectelor secundare de adsorbție și antrenare, ca primă treaptă de epurare s-a aplicat coagularea cu coagulanți clasici și cu coagulantul anorganic complex FERALTI.

*Tabelul 1*

| Nr. crt. | Indicatori determinați | UM | AR inițială |
|---|---|---|---|
| 1 | Aspect/culoare | — | alb—lăptos |
| 2 | *p*H | — | 9,6—9,8 |
| 3 | Turbiditate | $°SiO_2$ | 1 050—1 112 |
| 4 | Conductibilitate | mS $cm^{-1}$ | 5,5—7,0 |
| 5 | CCO—Mn | mg $O_2/dm^3$ | 1 023—1 037 |
| 6 | CCO—Cr | mg $O_2/dm^3$ | 7 500—8 602 |
| 7 | Detergenți anionici | $mg/dm^3$ | 900—960 |
| 8 | Detergenți cationici | $mg/dm^3$ | 0,0 |
| 9 | Detergenți neionici | $mg/dm^3$ | 610—730 |
| 10 | Substanțe extractibile | $mg/dm^3$ | 128—186 |
| 11 | Cloruri ($Cl^-$) | $mg/dm^3$ | 53—110 |
| 12 | Sulfați ($SO_4^{2-}$) | $mg/dm^3$ | 1 731—1 930 |
| 13 | Fosfați ($PO_4^{3-}$) | $mg/dm^3$ | 880—1 370 |
| 14 | Substanțe organice absorbabile în UV | $\varepsilon$ | 0,07—0,10 |

Toate încercările de coagulare au condus însă la rezultate nesatisfăcătoare în ceea ce privește reducerea turbidității și a oxidabilității chimice (turbiditatea s-a redus doar cu 8—70%, iar oxidabilitatea cu 6—13%).

Au fost efectuate încercări de epurare aplicînd spumarea, flotația și oxidarea, dar și în aceste cazuri s-au obținut scăderi neînsemnate ale turbidității, iar CCO—Mn s-a redus cu max. 43%.

În vederea creșterii eficienței procesului de epurare, s-au urmărit rezultatele aplicării procedeului combinat de oxidare și de coagulare. În acest scop s-au determinat dozele optime de oxidant și de coagulant (sulfat feros). Procesul de coagulare, aplicat după cel de oxidare, a fost condus la *p*H=10. S-a obținut astfel, la o doză de 10,4 g $Cl_2/dm^3$, corespunzătoare unui raport molar de 4,6 $Cl_2/l$ CCO—Mn și pentru doza de 100 mg $FeSO_4/dm^3$, o scădere importantă pentru majoritatea indicatorilor de impurificare și anume: o reducere a turbidității de 95%, a detergenților anionici de 93% și a oxidabilității chimice de 40%.

Cercetările au urmărit în continuare stabilirea modului cel mai adecvat de adăugare a oxidantului, a coagulantului și de asemenea a *p*H-ului optim de coagulare. Astfel oxidantul, la doza optimă de 10,4 g $Cl_2/dm^3$, a fost adăugat întotdeauna la început, apoi s-a corectat *p*H-ul de oxidare la o valoare apropiată de 7,0. Timpul de oxidare a fost de 30 minute asigurîndu-se o agitare intensă. Sulfatul feros, la doza optimă de 100 mg $FeSO_4/dm^3$, s-a adăugat la intervale de timp diferite: după 15 minute (proba 1), după 30 minute (proba 2), sau concomitent cu oxidantul (proba 3). Rezultatele sînt consemnate în tabelul 2.

După cele 30 minute de oxidare *p*H-ul s-a adus la valoarea 10 cu lapte de var, a urmat o agitare lentă de 10—15 minute și apoi o decantare de 30 minute.

După cele 30 minute de sedimentare s-a măsurat volumul de nămol al fiecărei probe, iar pe probele de supernatant s-au efectuat determinări ale unor indicatori fizico-chimici. În tab. 2 sînt prezentate rezultatele obținute prin tratarea apelor reziduale concomitent cu oxidant și coagulant.

Analizînd rezultatele obținute la cele 3 probe, se observă că volumul de nămol prezintă valori apropiate (240 – 305 $cm^3/dm^3$). Pentru proba 3, concentrația detergenților anionici (31,5 $mg/dm^3$) înregistrează o valoare sub limita admisă în general la evacuarea apelor reziduale (80 $mg/dm^3$), iar eliminarea detergenților neionici este foarte bună (98,8%). Clorurile prezintă valori apropiate pentru toate cele 3 probe. În privința oxidabilității chimice reducerea cea mai accentuată s-a înregistrat tot în cazul probei 3 (cca 63%).

Un indicator legat de conținutul în substanțe organice al apei oxidate îl constituie substanțele organice absorbabile. Din spectrele în UV rezultă că în urma oxidării apar compuși cloruranți cu structuri diferite de cele inițiale, cărora le-am dat denumirea convențională de „SOClA" (substanțe organice clorurate absorbabile). Spectrul acestora prezintă o bandă caracteristică, cu un maxim pregnant la 292 nm ($\lambda_{max}$=292 nm) și prezintă totodată un efect hipercromic de creștere a intensității de absorbție [6] prin alcalinizare la $p$H=12. Apariția în cantități variabile a unor substanțe organice clorurate, diferite ca structură și greutate moleculară de compușii existenți inițial în amestec, este un indiciu că are loc degradarea acestora în produse greu decelabile ca substanțe singulare. Dintre acestea, eventualele combinații, care ar putea fi decelate de o analitică specifică unor substanțe singulare, ar reprezenta numai „vîrful unui ghețar". Ar fi necesare alte cercetări speciale și minuțioase, care să elucideze structura acestor compuși și mecanismul de formare al acestora. Literatura de specialitate mai recentă, se mulțumește cu determinarea lor în „bloc" sub denumirea de TOCl, adică totalitatea compușilor organici cloruranți [7]. În cercetările noastre, intensitatea absorbției acestor compuși organici cloruranți (SOClA) în UV a fost considerată un indicator ajutător al caracterizării eficienței procesului de oxidare. Acest indicator pentru seria de probe în discuție (probele 1, 2, 3) din fig. 1 prezintă valoarea cea mai mare tot în cazul probei 3.

*Tabelul 2*

| Nr. probei | Turbiditate | | $p$H | CCO—Mn | | $\varepsilon$ SOClA $\lambda$=292 nm (dil. 1 : 50) | Detergenți anionici | | Detergenți neionici | | Fosfați $PO_4^{3-}$ | | Cloruri $Cl^-$ | Volum de nămol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | $^\circ SiO_2$ | red. % | | $mg/dm^3$ | red. % | | $mg/dm^3$ | red. % | $mg/dm^3$ | red. % | $mg/dm^3$ | red. % | $mg/dm^3$ | $cm^3/dm^3$ |
| ARI | 1 112 | — | | 1 023 | — | 0,10 | 900 | — | 730 | — | 1 370 | — | 53 | — |
| 1 | 3,5 | 99,7 | 10 | 478 | 53,3 | 0,72 | 23,0 | 97,4 | 9,2 | 98,7 | — | — | 17,130 | 240 |
| 2 | 3,7 | 99,7 | 10 | 520 | 49,2 | 0,73 | 14,9 | 98,3 | 4,5 | 99,4 | — | — | 17,640 | 305 |
| 3 | 25,3 | 97,7 | 10 | 383 | 62,6 | 0,77 | 31,5 | 96,5 | 9,0 | 98,8 | 30,1 | 97,8 | 16,710 | 280 |

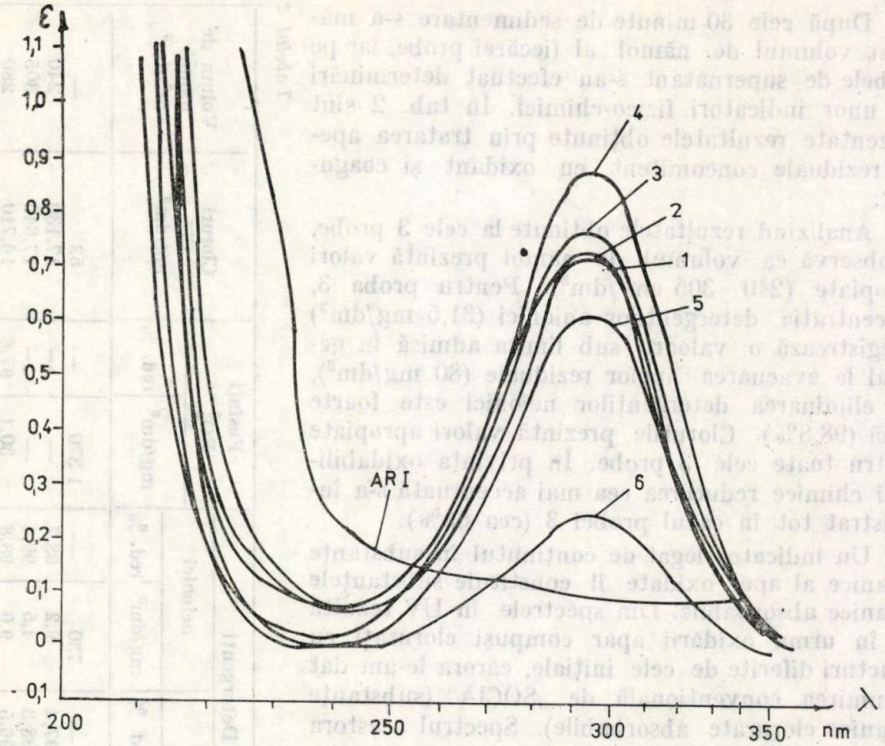



Fig. 1. Influența modului de adăugare a reactivilor asupra spectrelor în ultraviolet.

Întrucît majoritatea indicatorilor urmăriți, în cazul probelor de apă oxidate și coagulate, prezintă valori apropiate, doar CCO – Mn are o valoare mult mai mică în cazul probei 3, după cum s-a arătat anterior, se poate aprecia că modul de lucru cel mai potrivit constă în introducerea sulfatului feros împreună cu oxidantul, la început, așa cum s-a lucrat în cazul probei 3. O explicație ar putea-o constitui faptul că $FeSO_4$ introdus la începutul procesului, ca și coagulant, ar putea servi totodată și drept catalizator pentru procesul de oxidare [8, 9].

În această variantă s-a lucrat în continuare la diferite *p*H-uri de coagulare (10 ; 9,4 ; 8,6 și 7,6 la probele 3, 4, 5 și 6 din tabelul 3).

Urmărind rezultatele obținute pentru probele 3, 4, 5, 6 se constată o reducere satisfăcătoare a oxidabilității chimice pentru probele 3, 4, 5. Volumul de nămol rezultat crește cu *p*H-ul de coagulare. Detergenții anionici se situează în toate cazurile sub valoarea limită, iar detergenții neionici înregistrează pentru toate cele patru probe scăderi însemnate de 98–99%. Reducerea fosfaților este practic aceeași, realizîndu-se la *p*H-urile respective o eliminare a acestora de 97,5–98%. Substanțele organice clorurate absorbabile (SOClA), așa cum rezultă din spectrele respective (fig. 1), prezintă intensități mari de absorbție pentru probele 3, 4 și 5, spectrul corespunzător probei 6 fiind mult mai slab. Luînd în considerare reducerea detergenților, cantitatea de var adăugată și volumul de nomăl obținut, se recomandă menținerea *p*H-ului de coagulare în intervalul 8,5–9,0.

În concluzie rezultă că oxidarea cu clor în prezența sulfatului feros drept coagulant, urmată de precipitare prin alcalinizare cu lapte de var, reduce impurificarea apelor reziduale inițiale. Astfel, are loc o degradare a substanțelor organice, puse în evidență de indicatorul CCO – Mn (eficiențele realizate variază între 60–65%), detergenții transformîndu-se în marea lor majoritate (95–97% cei anionici și 98–99% cei neionici) în compuși organici clorurați. Turbiditatea apelor tratate se reduce la valori mici, 25–90° $SiO_2$, adică se realizează o eliminare a turbidității de 92–98%, concomitent cu o eliminare avansată a fosfaților la 25–33 mg/dm³, adică o reducere de 97–98%. Această oxidare necesită însă o cantitate mare de clor, rămînînd în apă o cantitate mare de clor rezidual. Valoarea clorurilor prezente în apa oxidată prezintă o creștere accentuată, datorită îndeosebi folosirii hipocloritului drept agent de oxidare. Totodată rezultă și o cantitate apreciabilă de nămol, format din hidroxizi de fier, de magneziu, fosfați de calciu etc.

Deoarece valoarea detergenților anionici remanenți este cu mult sub limita admisă, chiar pentru evacuarea apelor în rețeaua de canalizare, următoarea etapă a cercetărilor a avut drept scop reducerea consumului de oxidant, în varianta procedeului combinat de oxidare și coagulare.

S-au efectuat o serie de determinări, în condițiile optime stabilite anterior, oxidarea făcîndu-se la *p*H=7 cu doze de oxidant variind în raportul molar $Cl_2$/CCO – Mn de la 1,1/1 la 4,6/l. Drept coagulant s-a utilizat sulfatul feros, în doze de 100 mg/dm³, la un *p*H=8,5–8,9.

Rezultatele obținute sînt prezentate în fig. 2 și 3. Din cele două grafice se observă că odată cu creșterea dozelor de oxidant peste raportul molar $Cl_2$/CCO – Mn=1/1 se înregistrează o scădere accentuată a detergenților și a turbidității apelor. Indicatorul global CCO – Mn descrește mai lent, o scădere mai pregnantă avînd loc de-abia la raporturi mari, de peste cca 4/l – $Cl_2$/CCO – Mn. Oxidarea mai lentă a substanțelor organice este confirmată și de valorile intensităților de absorbție ale indicatorului convențional, substanțe organice clorurate absorbabile (fig. 4). Acesta arată că dacă la raporturi mici de oxidant/CCO – Mn se realizează o distrugere a grupelor active de detergent (absorbția maximă în cazul probelor 7, 8 care sînt și deplasate spre stînga), pentru degradarea substanțelor organice sînt necesare raporturi mult mai mari. Deoarece raporturile mari

*Tabelul 3*

| Nr. probei | Turbiditate °$SiO_2$ | Turbiditate red. % | *p*H | CCO—Mn mg/dm³ | CCO—Mn red. % | ε SOClA λ=292 nm (dil. 1 : 50) | Detergenți anionici mg/dm³ | Detergenți anionici red. % | Detergenți neionici mg/dm³ | Detergenți neionici red. % | Fosfați $PO_4^{3-}$ mg/dm³ | Fosfați $PO_4^{3-}$ red. % | Cloruri $Cl^-$ mg/dm³ | Volum de nămol cm³/dm³ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 25,3 | 97,7 | 10,0 | 383 | 62,6 | 0,77 | 31,5 | 96,5 | 9,0 | 98,8 | 30,1 | 97,8 | 16,710 | 280 |
| 4 | 90,7 | 91,8 | 9,4 | 406 | 60,3 | 0,88 | 34,0 | 96,2 | 14,2 | 98,1 | 28,7 | 97,9 | 16,860 | 280 |
| 5 | 64,7 | 94,2 | 8,6 | 407 | 60,2 | 0,62 | 39,9 | 95,6 | 10,7 | 98,5 | 25,5 | 98,1 | 17,470 | 250 |
| 6 | 64,0 | 94,2 | 7,6 | 636 | 37,8 | 0,24 | 35,6 | 96,0 | 8,3 | 98,9 | 33,1 | 97,5 | 17,300 | 200 |

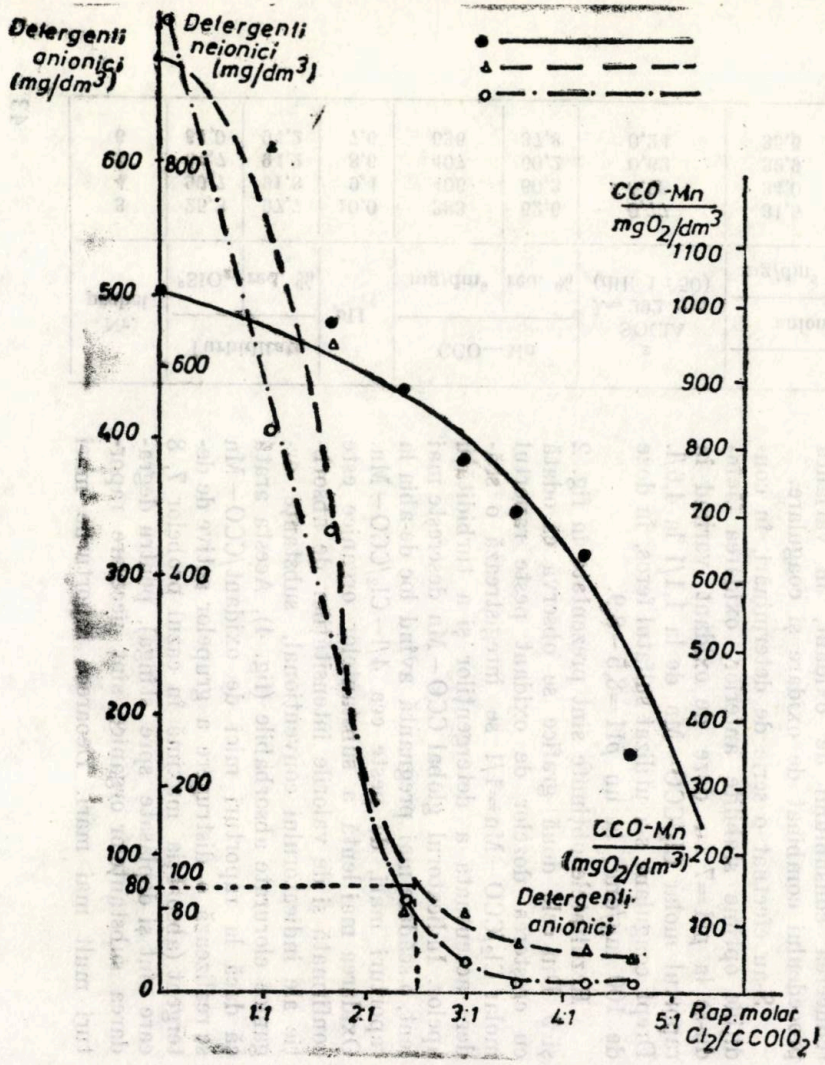



Fig. 2. Influența dozei de oxidant asupra concentrației detergenților și asupra oxidabilității chimice.

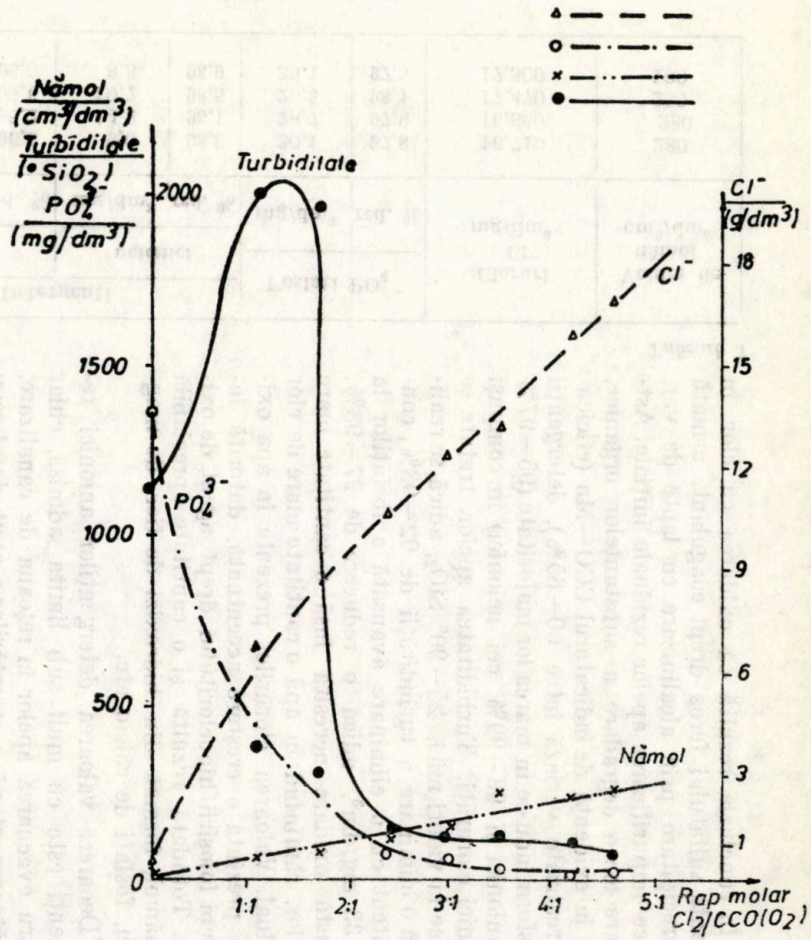



Fig. 3. Influența dozei de oxidant asupra conținutului de cloruri, fosfați, turbidității și volumului de nămol format.

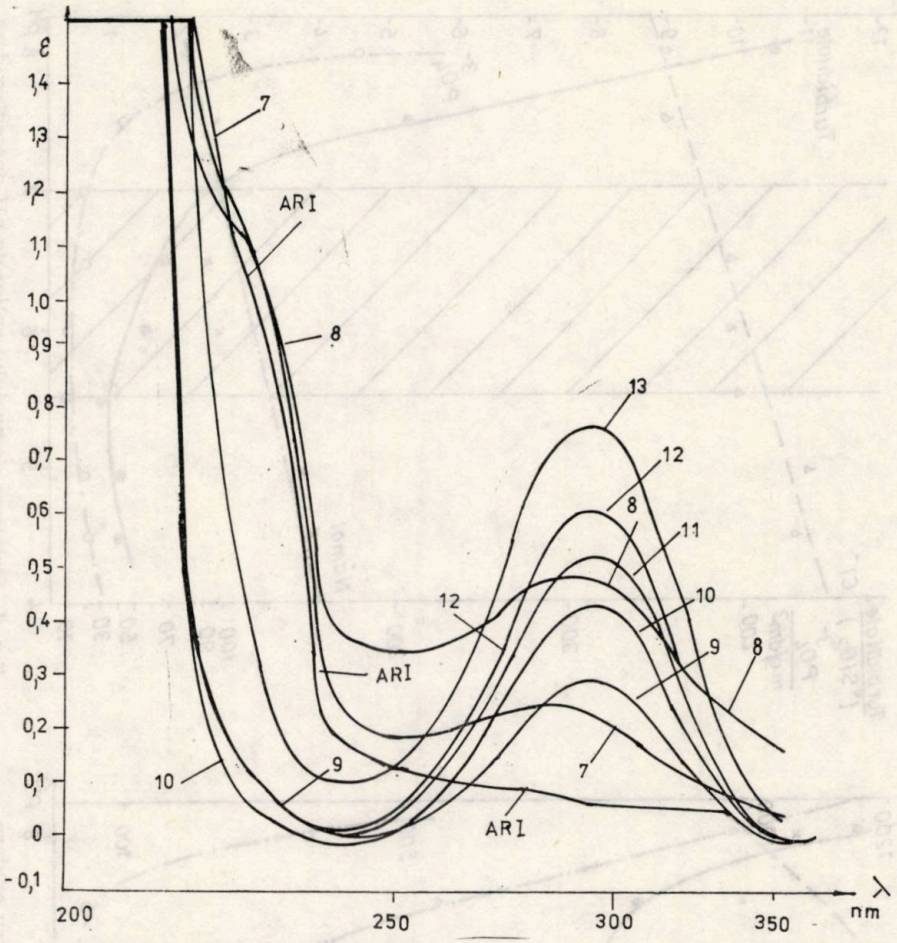



Fig. 4. Spectrele în ultraviolet ale produşilor de oxidare din apele reziduale tratate cu hipoclorit.

nu se justifică nici economic şi nici tehnic, se pot considera drept rapoarte optime rapoartele molare $Cl_2 : CCO-Mn$ de 2,5 : 1 şi 3 : 1, (probele 9 şi 10), cînd se obţin reduceri mari ale detergenţilor anionici (cca 92%) şi neionici (cca 95%). Totodată se realizează o reducere a volumului de nămol şi a clorurilor, apa oxidată avînd valori satisfăcătoare pentru principalii indicatori de impurificare.

Pentru a elimina dificultatea menţinerii stricte a valorii *p*H-ului de oxidare la *p*H=7, s-au stabilit limitele în care acesta poate varia fără a perturba bunul mers al procesului. Astfel s-au făcut oxidări la *p*H-uri cuprinse între 4,5 şi 8, iar rezultatele obţinute pentru indicatorii de impurificare urmăriţi sînt redate în fig. 5 şi 6. Din analiza acestor rezultate se observă că domeniul optim al *p*H-ului procesului de oxidare este cuprins între *p*H—5,5 şi 7. S-a ales valoarea 7 drept limită superioară a acestui interval, deoarece la *p*H-uri mai mari se înregistrează creşteri destul de însemnate ale unor indicatori de impurificare cum ar fi: consumul chimic de oxigen, detergenţi anionici şi neionici, turbiditate, fosfaţi, ceea ce confirmă scăderea capacităţii de oxidare a clorului la *p*H-uri alcaline. Limita inferioară pentru *p*H-ul de oxidare este

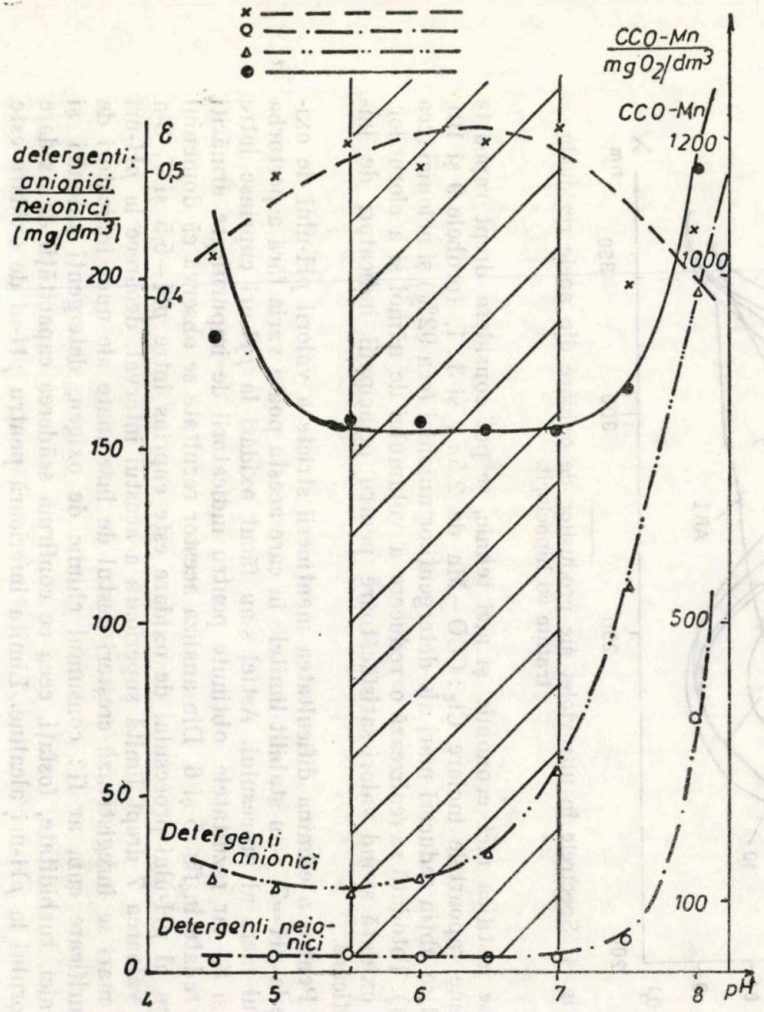



Fig. 5. Stabilirea domeniului optim de pH pentru oxidare.

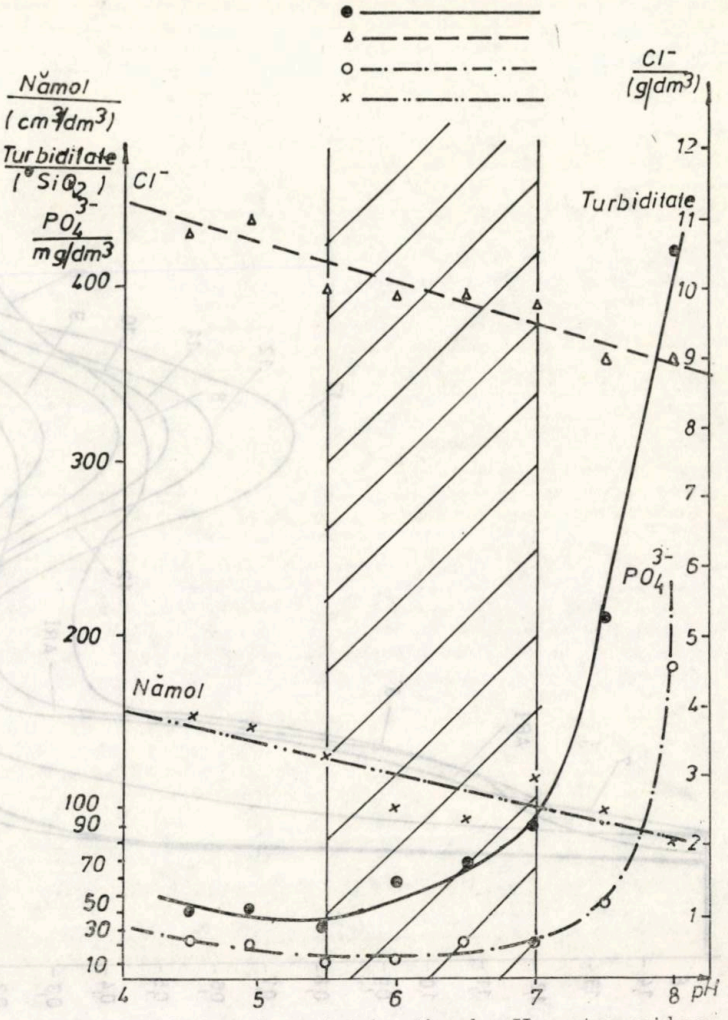



Fig. 6. Stabilirea domeniului optim de pH pentru oxidare.

impusă de faptul că la valori mai mici consumul chimic de oxigen prezintă o creştere accentuată.

Avînd în vedere consideraţiile arătate mai înainte, se poate conchide că *p*H-ul optim de oxidare poate varia în domeniul de valori cuprins între *p*H=5,5 şi *p*H=7, dar se recomandă să se lucreze la *p*H-uri spre limita inferioară a domeniului.

Pentru reducerea impurificării organice totale (CCO–Mn) şi a substanţelor organice clorurate s-au făcut încercări de epurare avansată a acestor ape prin metoda adsorbţiei pe cărbune activ. S-a lucrat cu apă oxidată şi coagulată în condiţii optime, care a avut CCO–Mn=353 mg/dm$^3$, substanţe organice clorurate decelabile în UV cu $\varepsilon$=0,52, clor rezidual=2 170 mg/dm$^3$, *p*H=8,7.

Întrucît clorul rezidual din apă ar duce la consumuri excesive de adsorbant, a fost necesar ca în prealabil acesta să se îndepărteze din apa tratată. În acest scop s-a aplicat metoda aerării şi adaosul de substanţe anticlor.

Prin aerarea apei adusă în prealabil la *p*H=5 clorul se îndepărtează în cca 15 minute. S-au efectuat şi încercări de eliminare a excesului de clor utilizînd substanţe anticlor şi anume sulfitul de sodiu. S-a lucrat cu un conţinut diferit de clor rezidual, cuprins între 1 747–4 090 mg/dm$^3$. Rezultatele determinărilor au permis stabilirea dependenţei dintre cantitatea de clor rezidual şi doza necesară de sulfit de sodiu, prezentată în fig. 7. Doza de sulfit de sodiu este de cca 3 ori mai mare decît cea stoechiometric calculată. De remarcat că în probele cu doza optimă de sulfit de sodiu valoarea *p*H-ului final al apei a fost totdeauna de cca 6,6.

După eliminarea clorului rezidual s-a trecut la aplicarea metodei adsorbţiei. Determinările au fost efectuate atît în regim static cît şi dinamic. Încercările de adsorbţie în regim static au avut ca scop stabilirea timpului optim

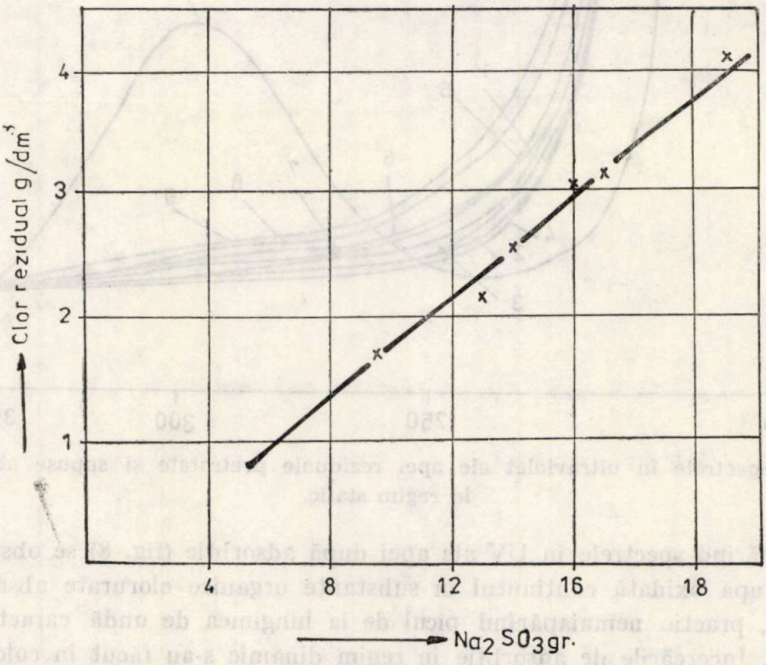



Fig. 7. Dependenţa dintre clorul rezidual din apa tratată cu hipoclorit-sulfat feros şi doza de sulfit de sodiu.

de contact și trasarea izotermei de adsorbție, indicatorii urmăriți fiind CCO – Mn și spectrul în UV. S-a utilizat cărbune activ indigen, sub formă de pulbere. Din datele analitice obținute și din spectrele UV ale probelor nediluate s-a stabilit că timpul optim este de 15 minute, cînd reducerea CCO – Mn a fost de 62%.

Izoterma de adsorbție după Freundlich, trasată în coordonate logaritmice, a permis calcularea pantei drepte (1/n) și a distanței la origine (log. a) (tab. 4).

*Tabelul 4*

| Nr. probei | C | $\frac{x}{m}$ | log $c$ | log $\frac{x}{m}$ | $a$ | $\frac{1}{n}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 181,70 | 342,6 | 2,25935 | 2,53479 | | |
| 2 | 134,70 | 218,7 | 2,12775 | 2,33985 | | |
| 3 | 102,70 | 83,4 | 2,01157 | 1,92117 | | |
| 4 | 102,70 | 62,6 | 2,01157 | 1,79657 | | |
| 5 | 106,65 | 49,3 | 2,02776 | 1,69285 | 1,39 | 1,05 |
| 6 | 94,95 | 43,0 | 1,97749 | 1,63347 | | |
| 7 | 90,97 | 37,4 | 1,95890 | 1,57287 | | |
| 8 | 87,05 | 33,2 | 1,93977 | 1,52114 | | |
| 9 | 83,07 | 30,0 | 1,91944 | 1,47712 | | |

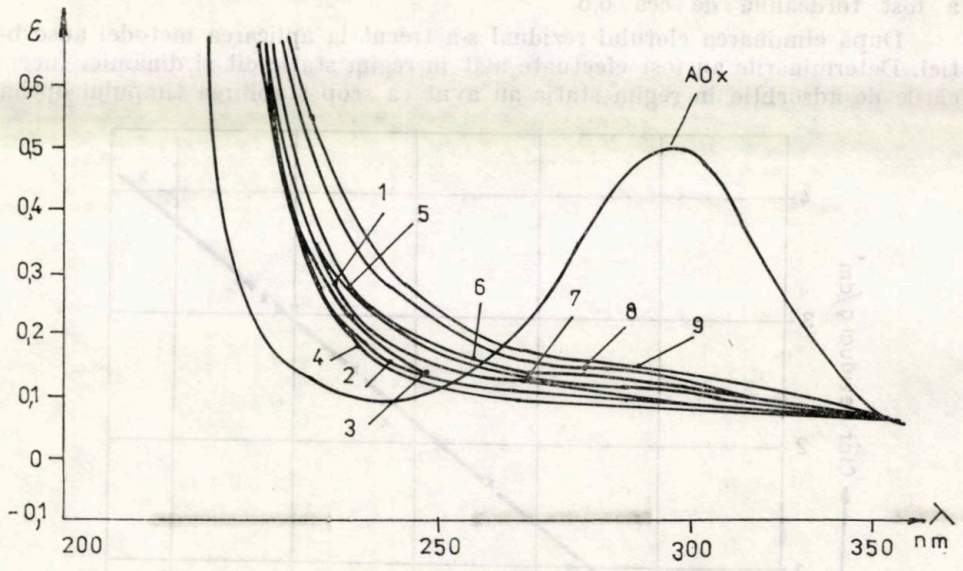



Fig. 8. Spectrele în ultraviolet ale apei reziduale pretratate și supuse absorbției în regim static.

Urmărind spectrele în UV ale apei după adsorbție (fig. 8) se observă că față de apa oxidată conținutul în substanțe organice clorurate absorbabile a scăzut, practic nemaiapărînd picul de la lungimea de undă caracteristică acestora. Încercările de adsorbție în regim dinamic s-au făcut în coloane cu cărbune activ indigen granulat, la un debit de 0,25 $dm^3/h$. După fiecare treaptă

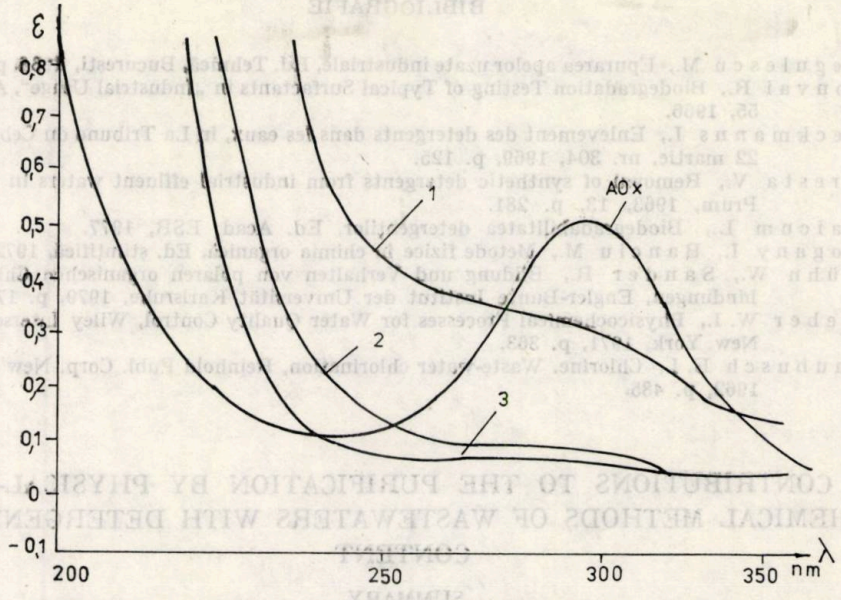



Fig. 9. Spectrele în ultraviolet ale apei reziduale pretratate şi filtrate peste cărbune activ.

de adsorbţie s-a determinat CCO—Mn şi s-au trasat spectrele în UV (fig. 9). Rezultatele obţinute după cele trei trepte de adsorbţie sînt prezentate în tab. 5. Se observă că după adsorbţie nu se mai evidenţiază prezenţa substanţelor organice clorurate absorbabile, iar CCO – Mn s-a redus pînă la 55,3 mg/dm$^3$, ceea ce reprezintă o reducere de 84%.

*Tabelul 5*

| Nr. treptelor | I | II | III |
|---|---|---|---|
| CCO—Mn iniţial, mg $O_2$/dm$^3$ | 353,0 | 353,0 | 353,0 |
| CCO—Mn rezidual, mg $O_2$/dm$^3$ | 189,5 | 110,5 | 53,3 |
| % reducere | 46,0 | | 84,3 |

În concluzie, în urma experimentărilor efectuate pe apele reziduale cu conţinut de detergenţi, s-a stabilit că, dintre procedeele studiate cea mai mare eficienţă în epurarea acestor ape reziduale o prezintă aplicarea procedeului combinat de oxidare şi coagulare, urmată de adsorbţie.

Prin aplicarea acestor metode fizico-chimice caracteristicile apelor epurate sînt următoarele: $pH=6,5$; turbiditate$=2,5°$ $SiO_2$; CCO – Mn$=$ $=55,3$ mg/dm$^3$; detergenţi anionici$=\varnothing$; detergenţi neionici$=\varnothing$; substanţe organice clorurate absorbabile = absente.

Aceste valori arată că prin tehnologia de epurare fizico-chimică stabilită se poate realiza o epurare avansată a apelor reziduale cu conţinut de detergenţi.

BIBLIOGRAFIE

1. Negulescu M., Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, București, 1968, p. 120.
2. Convai R., Biodegradation Testing of Typical Surfactants in „Industrial Usage", A.D.R. 55, 1966.
3. Beckmanns I., Enlevement des detergents dans les eaux, in La Tribune du Cebedeau, 22 martie, nr. 304, 1969, p. 125.
4. Kresta V., Removal of synthetic detergents from industrial effluent waters in Chem. Prum, 1963, 13, p. 281.
5. Vaicum L., Biodegradabilitatea detergenților, Ed. Acad. ESR, 1977.
6. Pogany I., Banciu M., Metode fizice în chimia organică, Ed. științifică, 1972.
7. Kühn W., Sander R., Bildung und Verhalten von polaren organischen Chlorverbindungen, Engler-Bunte Institut der Universität Karlsruhe, 1979, p. 171.
8. Weber W. I., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 363.
9. Laubusch E. I., Chlorine. Waste-water chlorination, Reinhold Publ. Corp, New York, 1962, p. 485.

## CONTRIBUTIONS TO THE PURIFICATION BY PHYSICAL-CHEMICAL METHODS OF WASTEWATERS WITH DETERGENTS CONTENT

SUMMARY

Researches performed in this work followed the decrease of anionic, cationic and non-ionic detergents content and of others pollutants present in a wastewater from a detergent factory.

To solve this problem, the physical-chemical purification methods like: oxidation, coagulation, adsorption have been used, being realized significant decreases of pollutants.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 27 (41) Fascicola 1—1982

# CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A UNOR ZĂCĂMINTE DE APE HIPERTERMALE DIN SUD-VESTUL ŢĂRII

DE

V. COCHECI, GH. PETCA, VIORICA DALEA

*Primită la redacţie: 15.10.81*

Criza energetică mondială a dus la reconsiderarea unor surse de energie, printre care se situează şi energia geotermică.

Printre ţările care posedă şi folosesc energia geotermică se numără şi ţara noastră, izvoarele termale constituind una din bogăţiile naturale ale subsolului patriei noastre.

Cele mai favorabile premise pentru identificarea unor zăcăminte de ape geotermale au existat în partea de vest a ţării, premise confirmate de forajele executate în depresiunea panonică, care au dus la identificarea unor importante izvoare termale situate pe aliniamentul Timişoara—Oradea—Satu Mare, lung de aproape 500 km. Întreg subsolul cîmpiei vestice este puternic îmbibat cu ape termale, în mai multe orizonturi acvifere, etajate pe verticală, de la cîteva sute de metri la 2—3 km.

Existenţa acestor importante rezerve de ape geotermale, cu temperaturi cuprinse între 40—130 °C, face posibilă utilizarea acestei energii în scopuri multiple. În prezent se depun eforturi susţinute pentru localizarea şi evaluarea zăcămintelor de ape geotermale, în paralel cu elucidarea dinamicii acestora.

Problemele ridicate în etapa actuală vizează exploatarea intensă, dar raţională, a apelor geotermale, ceea ce impune o cunoaştere cît mai bună a zăcămintelor sub raport cantitativ, calitativ şi hidrodinamic [1]. O contribuţie semnificativă în clarificarea acestor probleme o pot aduce metodele geochimice, care implică însă şi cunoaşterea compoziţiei chimice a apelor geotermale. Pe de altă parte, compoziţia chimică a apelor termale are o influenţă majoră asupra condiţiilor tehnico-economice de utilizare şi asupra mediului înconjurător.

În cadrul lucrării s-a urmărit caracterizarea apelor geotermale provenite de la un număr de douăzeci de sonde, amplasate în sud-vestul ţării. Principalele caracteristici sînt prezentate în tabelul 1.

Salinitatea apelor a fost calculată pe baza compoziţiei ionice redată în Tab. 1. S-a calculat salinitatea apei ca suma concentraţiei ionilor (mg/dm$^3$) existenţi în apă. După cum rezultă din Tab. 1, apele provenite de la sondele considerate prezintă o mineralizaţie medie de 3,63 g/dm$^3$ şi o dispersie accentuată a valorilor individuale, ca urmare în special a apelor provenite de la sondele 4 602 şi 4 655, ape care atît prin salinitate, cît şi compoziţie prezintă caracteristici distincte, în raport cu celelalte.

Apele studiate, cu excepţia celor provenite de la sondele 4 602 şi 4 655, au o compoziţie chimică foarte asemănătoare cu cele din nord-vestul ţării, cantonate în ponţianul inferior [1].

*Tabelul 1*

| Nr. crt. | Indicatorul determinat | U.M. | Sonda nr. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 4 633 (1) | 4 632 (2) | 4 630 (3) | 4 631 (4) | 4 645 (5) | 4 608 (6) | 4 607 (7) | 4 602 (8) | 4 644 (9) | 1 524 (10) |
| 1 | Conductibilitate | mS | 5,30 | 4,00 | 4,72 | 4,50 | 2,60 | 4,30 | 4,78 | 16,20 | 2,25 | 4,85 |
| 2 | Suspensii | $mg/dm^3$ | 115,0 | 91,33 | 79,93 | 92,60 | 106,1 | 81,40 | 81,47 | 75,12 | 3,92 | 26,44 |
| 3 | S linitate | $mg/dm^3$ | 4 000 | 3 322 | 3 772 | 3 571 | 2 880 | 3 408 | 3 256 | 10 570 | 1 905 | 3 685 |
| 4 | Oxidabilitate | $mgKMnO_4/dm^3$ | 173,6 | 107,6 | 149,2 | 164,3 | 138,9 | 231,0 | 142,2 | 175,7 | 147,9 | 173,0 |
| 5 | Fenol | $mg/dm^3$ | 4,98 | 6,54 | 6,60 | 13,1 | 0,47 | 9,00 | 6,60 | 12,5 | 1,75 | 15,7 |
| 6 | Carbon org. total (COT) | $mg\ C/dm^3$ | 355,0 | 70,0 | 75,0 | 265,0 | 90,0 | 225,0 | 70,0 | — | — | — |
| 7 | Cloruri | $mg/dm^3$ | 1 062 | 802,3 | 1 015 | 781,0 | 46,15 | 341,0 | 823,6 | 4 437 | 10,65 | 795,2 |
| 8 | Sulfuri | $mgH_2S/dm^3$ | 0,136 | 0,500 | 0,578 | 0,870 | 4,000 | 0,500 | 1,160 | 4,420 | 0,340 | 0,490 |
| 9 | Bicarbonaţi | $mg/dm^3$ | 1 629 | 1 470 | 1 531 | 1 684 | 2 047 | 2 068 | 1 391 | 2 164 | 1 375 | 1 757 |
| 10 | Sulfaţi | $mg/dm^3$ | A | A | A | A | A | 11,5 | A | A | A | A |
| 11 | Ioduri | $mg/dm^3$ | 8,44 | 4,94 | 5,84 | 8,87 | 3,24 | 8,87 | 5,41 | 11,82 | 0,74 | 3,17 |
| 12 | Calciu | $mg/dm^3$ | 11,0 | 11,0 | 10,0 | 10,0 | 6,0 | 5,0 | 7,6 | 120,0 | 5,6 | 10,0 |
| 13 | Magneziu | $mg/dm^3$ | 9,0 | 6,6 | 6,31 | 13,2 | 5,4 | 6,0 | 6,24 | 43,2 | 5,6 | 4,32 |
| 14 | Sodiu | $mg/dm^3$ | 1 250 | 1 000 | 1 175 | 1 050 | 750 | 950 | 1 000 | 3 400 | 500 | 1 125 |
| 15 | Amoniu | $mg/dm^3$ | 21,6 | 22,32 | 21,6 | 20,3 | 19,9 | 24,6 | 15,0 | 44,1 | 5,46 | 18,9 |
| 16 | Fier ($Fe^{2+}$) | $mg/dm^3$ | 1,25 | 1,25 | 1,40 | 21,25 | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 1,50 | 0,70 | 1,65 |
| 17 | Tărie ionică $\mu \cdot 10^3$ | — | 57 | 47 | 54 | 351 | 35 | 41 | 47 | 166 | 23 | 52 |

*Tabelul 1* (continuare)

| Nr. crt. | Indicatorul determinat | U.M. | Sonda nr. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 4 682 (11) | 4 657 (12) | 1 658 (13) | 4 638 (14) | 4 671 (15) | 4 672 (16) | 4 655 (17) | 4 636 (18) | 1 660 (19) | 4 635 (20) |
| 1 | **Conductibilitate** | mS | 3,90 | 2,97 | 4,38 | 3,45 | 2,62 | 4,74 | 19,3 | 6,30 | 2,33 | 4,77 |
| 2 | **Suspensii** | $mg/dm^3$ | 2,44 | 2,96 | 30,0 | 26,0 | 18,5 | 23,0 | 100,0 | 40,5 | 156,8 | 241,0 |
| 3 | **Salinitate** | $mg/dm^3$ | 1 614 | 2 538 | 2 569 | 2 421 | 1 976 | 2 853 | 9 551 | 3 496 | 1 954 | 3 325 |
| 4 | **Oxidabilitate** | $mg\ KMnO_4/dm^3$ | 126,4 | 94,80 | 152,5 | 144,6 | 107,7 | 192,0 | 86,75 | 184,0 | 101,2 | 209,8 |
| 5 | **Fenol** | $mg/dm^3$ | 2,65 | 1,75 | 1,20 | 1,90 | 2,05 | 7,50 | 2,00 | 10,5 | 0,35 | 4,35 |
| 6 | **Carbon org. total (COT)** | $mg\ C/dm^3$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7 | **Cloruri** | $mg/dm^3$ | 915,9 | 397,6 | 765,9 | 326,2 | 141,8 | 713,5 | 5 709 | 1 106 | 184,6 | 809,4 |
| 8 | **Sulfuri** | $mg\ H_2S/dm^3$ | 0,240 | 0,100 | 0,380 | 0,707 | 0,860 | 0,870 | 0,270 | 0,460 | 0,360 | 0,370 |
| 9 | **Bicarbonați** | $mg/dm^3$ | 85,40 | 1 376 | 966,8 | 1 375 | 1 270 | 1 292 | 207,0 | 1 220 | 1 195 | 1 476 |
| 10 | **Sulfați** | $mg/dm^3$ | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 11 | **Ioduri** | $mg/dm^3$ | 2,96 | 2,33 | 3,38 | 3,60 | 2,53 | 5,28 | 10,1 | 6,55 | 3,26 | 11,6 |
| 12 | **Calciu** | $mg/dm^3$ | 16,0 | 13,0 | 4,40 | 7,80 | 14,8 | 11,4 | 314 | 16,4 | 6,80 | 7,60 |
| 13 | **Magneziu** | $mg/dm^3$ | 7,2 | 7,8 | 21,4 | 3,0 | 2,0 | 8,16 | 111,6 | 3,48 | 9,36 | 21,6 |
| 14 | **Sodiu** | $mg/dm^3$ | 570 | 750 | 800 | 700 | 550 | 900 | 3 150 | 1 125 | 550 | 1 000 |
| 15 | **Amoniu** | $mg/dm^3$ | 8,80 | 8,28 | 5,40 | 6,50 | 5,22 | 19,6 | 43,7 | 20,4 | 4,21 | 18,1 |
| 16 | **Fier ($Fe^{2+}$)** | $mg/dm^3$ | 0,0 | 0,0 | 0,40 | 0,25 | 0,0 | 0,0 | 1,80 | 1,50 | 0,40 | 1,65 |
| 17 | **Tărie ionică $\mu \cdot 10^3$** | | 28 | 35 | 38 | 32 | 25 | 42 | 177 | 52 | 26 | 48 |

Cu excepția sondei 4 631, unde conținutul fierului în apă este foarte mare (21,5 mg/dm$^3$), ceea ce face ca această apă în contact cu atmosfera să precipite cantități mari de hidroxid feric, la celelalte probe concentrația fierului nu depășește 2 mg/dm$^3$.

Concentrația ionului $NH_4^+$ este relativ ridicată, fiind cuprinsă între 4,2–44,1 mg/dm$^3$, majoritatea probelor prezentînd concentrații ale $NH_4^+$ apropiate de 20 mg/dm$^3$.

Apele au un conținut relativ ridicat în substanțe organice; astfel, oxidabilitatea chimică, determinată cu permanganat, este cuprinsă între 87–231 mg $KMnO_4$/dm$^3$. Aceeași concluzie se poate trage și din valorile mari ale carbonului organic total (COT), determinat însă numai la primele 7 probe.

Toate probele analizate conțin cantități relativ ridicate de fenoli (0,35 – 15,7 mg/dm$^3$). Datorită acestui fapt, apele analizate nu satisfac condițiile de deversare, în apele curgătoare, impuse de normele de la noi din țară.

Pentru caracterizarea mai completă a apelor debitate la sondele enumerate, din punct de vedere al tipologiei hidrochimice, s-a folosit diagrama Piper, care constă în prezentarea simultană a compoziției, exprimată în procente echivalenți, în 3 diagrame (Fig. 1).

Din diagramă rezultă că apele studiate sînt în principal bogate în bicarbonați („bicarbonatate-sodice") cu tendință de trecere, uneori accentuată, spre ape cu conținut ridicat de cloruri („clorurat-sodice"). La o analiză mai atentă deosebim următoarele clase:

– ape „clorurat, bicarbonatat-sodice" $40\% < [Cl^-] < 60\%$, $60\% < [HCO_3^-] < 40\%$ (probele 1, 2, 3, 4, 7, 11, 13, 16, 18, 20), raportul clorură/bicarbonat fiind cuprins între 1–0,33 (cîmpul A, Fig. 1);

– ape „bicarbonatate-clorurate-sodice" $[HCO_3^-] \cong 75 \pm 8\%$ (probele 6, 12, 14, 15, 19, cîmpul B, Fig. 1);

– ape „clorurat-bicarbonatate-sodice" $[Cl^-] = 78\%$ (proba 8, cîmpul C, Fig. 1);

– ape „clorurat-sodice" $[Cl^-] > 95\%$ (probele 11, 17, cîmpul D);

– ape „bicarbonatate-sodice" $[HCO_3^-] > 96\%$ (probele 5, 9, cîmp E).

Se constată de asemenea că gruparea valorilor este excepțional de strînsă pentru cationi (cîmpul F), dar prezintă dispersie mare pentru anioni (aprox. 100%) pentru cloruri și bicarbonați. Se remarcă participarea foarte redusă la mineralizația acestor ape a ionului $SO_4^{2-}$. De asemenea, cu excepția probelor 8 și 17, apele prezintă un conținut scăzut de ioni de $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$.

Conform datelor din literatură [1], apele caracterizate prin: $[HCO_3^-] \gtrless [Cl^-]$; $[SO_4^{2-}] \cong 0$; $[Na^+] \gg [Ca^{2+}]$, aparțin din punct de vedere al dinamicii zăcămîntului, tipului „stagnant", caracterizat printr-o dinamică extrem de lentă și, ca urmare, printr-o compoziție relativ constantă.

Dat fiind faptul că mineralizația este un parametru important în studiul dinamicii apelor geotermale, pentru a mări expeditivitatea determinării acestui parametru, în lucrările de specialitate [1], [2], [3], se folosesc și următorii indicatori: densitatea, reziduul fix și conductibilitatea apei la 25 °C.

În cadrul lucrării, pe baza unor determinări proprii, cît și pe baza datelor [2] [4], am căutat să stabilim care din acești indicatori aproximează mineralizația (salinitatea) apei, definită ca suma ionilor. Astfel, din Tab. 2 valorile reziduului fix sînt întotdeauna mai mari decît valorile salinității. Diferența între reziduul fix și salinitate este dată de prezența conținutului de bicarbonați. Avînd în vedere că în timpul determinării reziduului fix, o parte din bicarbonați se descompun, am calculat valorile corectate ale reziduului fix, prin adiționarea

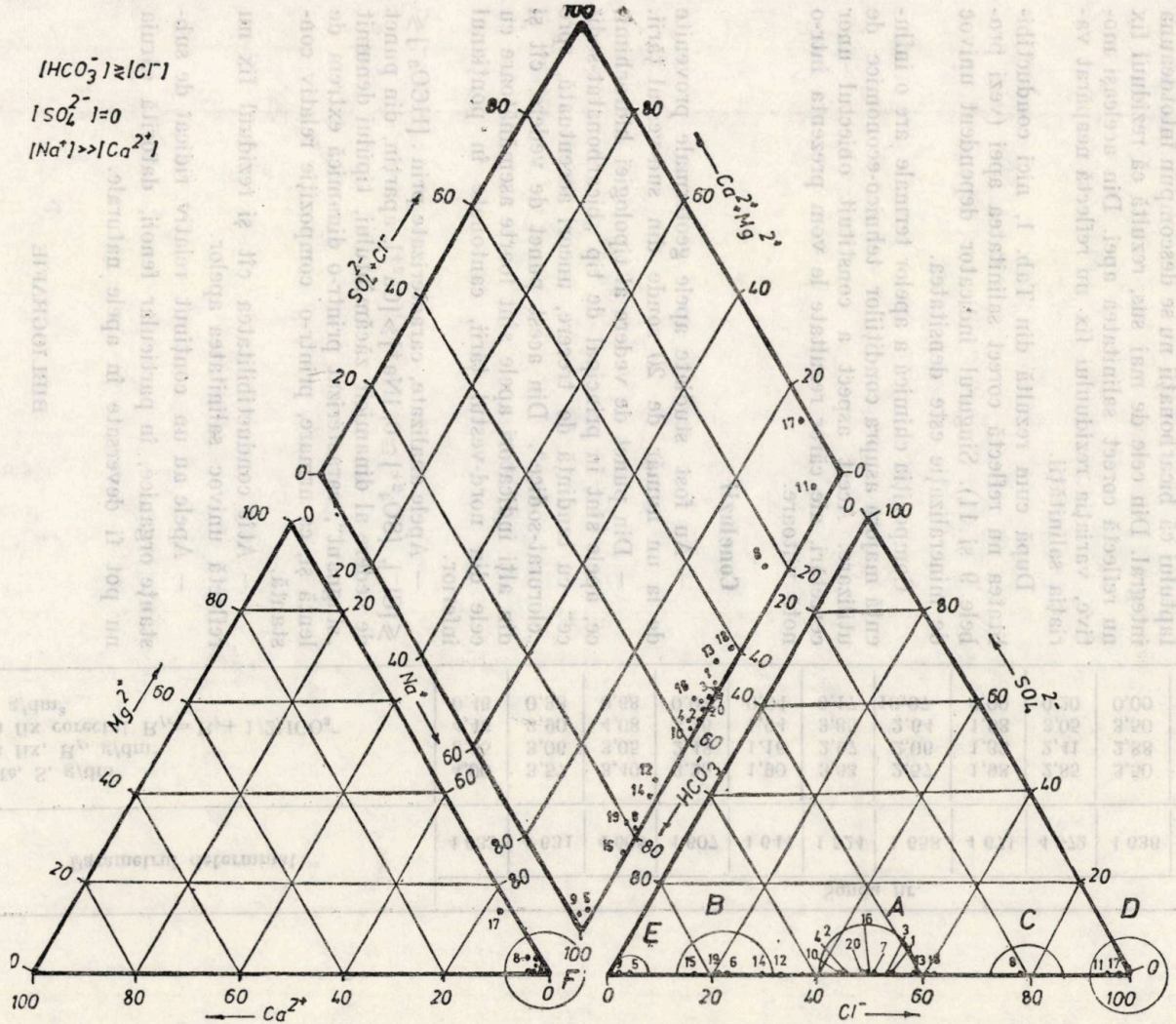



Fig. 1. Diagrama Piper.

*Tabelul 2*

| Nr. crt. | Parametrul determinat | Sonda nr. | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 4 633 | 4 631 | 4 608 | 4 607 | 4 644 | 1 524 | 1 658 | 4 671 | 4 672 | 4 636 | 1 660 | 4 635 |
| 1 | Salinitate, S, g/dm³ | 4,00 | 3,57 | 3,40 | 3,25 | 1,90 | 3,68 | 2,57 | 1,98 | 2,85 | 3,50 | 1,95 | 3,33 |
| 2 | Reziduu fix, $R_f$, g/dm³ | 3,65 | 3,06 | 3,05 | 2,48 | 1,16 | 2,97 | 2,06 | 1,32 | 2,41 | 2,88 | 1,31 | 2,75 |
| 3 | Reziduu fix corectat $R_{fc} = R_f + 1/2HCO_3^-$ | 4,46 | 3,90 | 4,08 | 3,26 | 1,94 | 3,85 | 2,64 | 1,98 | 3,05 | 3,50 | 1,93 | 3,49 |
| 4 | $R_{fc}$—S, g/dm³ | 0,46 | 0,33 | 0,68 | 0,01 | 0,04 | 0,17 | 10,07 | 0,00 | 0,20 | 0,00 | 0,02 | 0,16 |

la acesta a cantităţilor de bioxid de carbon şi apă care se pierd la descompunerea bicarbonaţilor. După cum rezultă din tabel, reziduul fix corectat aproximează mult mai bine salinitatea apei. Valorile în general mai mari ale reziduului fix corectat se datoresc faptului că bicarbonaţii nu se descompun întotdeauna integral. Din cele de mai sus, rezultă că reziduul fix nu reflectă corect salinitatea apei. Din aceleaşi motive, variaţia reziduului fix nu reflectă neapărat variaţia salinităţii.

După cum rezultă din Tab. 1, nici conductibilitatea nu reflectă corect salinitatea apei (vezi probele 9 şi 11). Singurul indicator dependent univoc de mineralizaţie este densitatea.

Compoziţia chimică a apelor termale are o influenţă majoră asupra condiţiilor tehnico-economice de utilizare. Acest aspect a constituit obiectul unor cercetări, ale căror rezultate le vom prezenta într-o notă viitoare.

## Concluzii

— Au fost studiate apele geotermale provenite de la un număr de 20 sonde din sud-vestul ţării.

— Din punct de vedere al tipologiei hidrochimice, apele sînt în principal de tip „bicarbonatat-sodice", cu tendinţă de trecere, uneori accentuată, spre „clorurat-sodice". Din acest punct de vedere, cît şi din alţi indicatori apele sînt foarte asemănătoare cu cele din nord-vestul ţării, cantonate în ponţianul inferior.

— Apele analizate, caracterizate prin : $[HCO_3^-] \leqslant [Cl^-]$, $[SO_4^{2+}] \cong 0$, $[Na^+] \geqslant [Ca^{2+}]$, aparţin, din punct de vedere al dinamicii zăcămîntului, tipului denumit „stagnant", caracterizat printr-o dinamică extrem de lentă şi, ca urmare, printr-o compoziţie relativ constantă.

— Atît conductibilitatea cît şi reziduul fix nu reflectă univoc salinitatea apelor.

— Apele au un conţinut relativ ridicat de substanţe organice, în particular fenoli, datorită căruia nu pot fi deversate în apele naturale.

## BIBLIOGRAFIE


1. T e n u A., Zăcăminte de ape hipertermale din nord-vestul României, Ed. Acad. R.S.R., Bucureşti, 1981.
2. * * * Memento Technique de L'Eau, Degrémont, 1978.
3. * * * Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13th Edition, 1971.
4. K a r a s, F., Tratarea apei şi aburului în instalaţiile termoenergetice, Editura Tehnică, Bucureşti, 1967

# PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOME HYPERTHERMAL WATER DEPOSITS FROM SOUTH-WEST ZONE OF COUNTRY


## SUMMARY

Some deposits of hyperthermal waters from South-West zone of country have been studied in this paper.

From the viewpoint of hydrochemical typology, waters characterized by following relations : $[HCO_3^-] \geqslant [Cl^-]$ ; $[SO_4^{2-}] \cong 0$ ; $[Na^+] \gg [Ca^{2+}]$ have a great content of bicarbonates, with a passing tendency to a great content of chlorides. From these reasons and due to others properties, these waters are similar with waters from North-West zone of country, which are considered in inferior Panonian period.

Analized waters have a great content of organic substances and, particularly, of phenols and, therefore, these thermal waters cannot be discharged to the natural waters.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**
SERIA CHIMIE
**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# CONTRIBUŢII LA RECUPERAREA COAGULANŢILOR DIN NĂMOLURILE UZINELOR DE APĂ

DE
V. COCHECI, E. LÖRINCZI, ADRIANA RENGLE

*Primită la redacţie: 18.10.81*

Sistemul liniar de producţie: materii prime—produs finit—deşeu este contrar circuitului materiei pe planeta noastră. Producţia industrială trebuie regîndită azi în perspectiva unui sistem ciclic, materii prime—produs finit —materii prime.

Dezvoltarea industrială şi explozia demografică au determinat o folosire excesivă a resurselor pure de aer, apă şi terenuri virgine. Staţiile de tratare şi de epurare a apei se înmulţesc continuu, în vederea restabilirii echilibrelor biologice deranjate şi spre a pune la dispoziţia populaţiei cantităţi crescînde de apă potabilă.

Astfel se ridică tot mai mult la ordinea zilei două probleme:

a. Consumul ridicat de reactivi. La tratarea şi epurarea apelor sînt necesare cantităţi însemnate de reactivi de coagulare, în special săruri de aluminiu şi de fier, cantităţi care în curînd vor depăşi disponibilul.

În fig. 1 este redată creşterea consumurilor de sulfat de aluminiu de-a lungul anilor pentru una din uzinele de apă ale capitalei (Arcuda) şi cea a municipiului Timişoara.

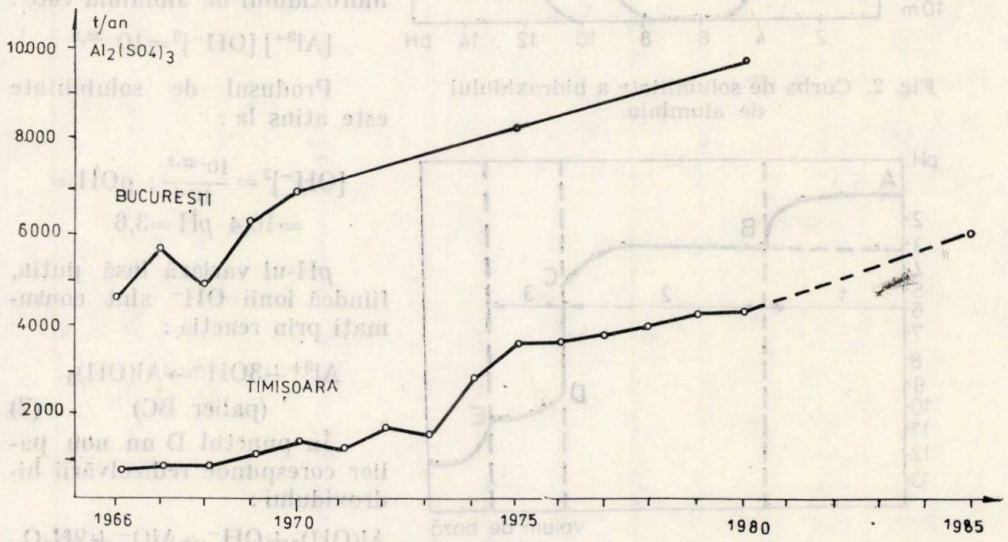



Fig. 1. Consumul de sulfat de aluminiu la uzinele de apă din Bucureşti (Arcuda) şi Timişoara (Uzina nr. 2).

b. Volumul mare de nămol rezultat în urma procesului de tratare a apelor brute, constituit în mare parte din hidroxidul coagulantului folosit, a determinat ca stațiile de tratare să devină la rîndul lor surse potențiale de poluare.

Din cele arătate rezultă necesitatea de a urma una din direcțiile :

— înlocuirea coagulanților „clasici" cu alții, obținuți de exemplu prin valorificarea unor deșeuri industriale ;

— folosirea unor noi coagulanți, care pot fi în întregime recirculați în procesul de tratare ;

— recuperarea și refolosirea coagulanților din deșeurile uzinelor de potabilizare, rezolvînd în parte și problema volumului nămolului și deci și depozitarea acestora.

Procesul de recuperare a coagulanților se bazează pe solubilitatea diferită, în funcție de *p*H, a hidrocomplecșilor formați la coagulare. În cazul acidulării, redizolvarea este însoțită de aceleași etape în sens invers, cu o oarecare decalare, din cauza formării în prima etapă a legăturilor de tip „Ol".

Hidroxidul de aluminiu (fig. 2) are o anumită solubilitate cînd este precipitat prin mărirea *p*H-ului și o altă solubilitate cînd se încearcă redizolvarea sa prin micșorarea *p*H-ului.

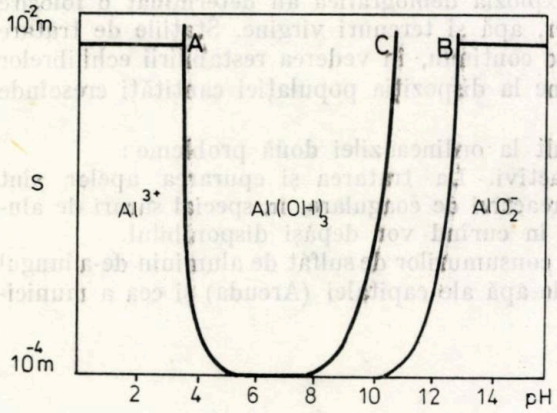



Fig. 2. Curba de solubilitate a hidroxidului de aluminiu.

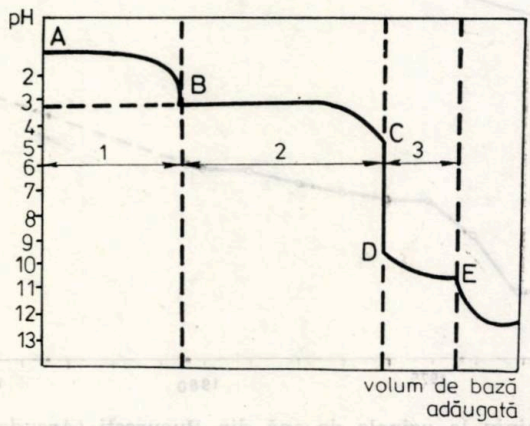



Fig. 3. Curba de alcalinizare a soluției apoase de săruri de aluminiu.

În cazul alcalinizării treptate a unei soluții acide 0,1 molare de aluminiu, s-a trasat curba teoretică a *p*H-ului, în funcție de volumul de soluție adăugată (fig. 3), avînd loc reacțiile [1] :

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \quad \text{(curba AB)} \qquad (1)$$

Produsul de solubilitate al hidroxidului de aluminiu este :

$$[Al^{3+}]\,[OH^-]^3 = 10^{-32,2}$$

Produsul de solubilitate este atins la :

$$[OH^-]^3 = \frac{10^{-32,2}}{10^{-1}} ;\ pOH = 10,4\ \ pH = 3,6$$

*p*H-ul variază însă puțin, fiindcă ionii $OH^-$ sînt consumați prin reacția :

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$

(palier BC) (2)

În punctul D un nou palier corespunde redizolvării hidroxidului :

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O$$

(curba CDE) (3)

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO_2^- + H_3O^+$$

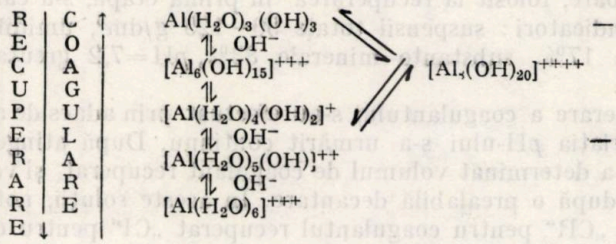
Datorită caracterului amfoter al hidroxidului de aluminiu la o acidulare are loc reacţia:

$$Al(OH)_3 + 3\,H_3O^+ \rightarrow Al^{3+} + 6H_2O \qquad (4)$$

Astfel coagularea are loc după reacţia (2), iar recuperarea după reacţia (4). În realitate, fenomenele nu sînt atît de simple.

Thomas Grem [2] studiind comportarea hidroxizilor metalelor polivalente, a stabilit că la dizolvarea lor în acizi, procesul are loc în trepte, fulgii de hidroxid se transformă în soluţie coloidală şi aceasta în soluţie reală prin peptizare.

Particulele aglomerate, electroneutre ale precipitatului capătă din nou o sarcină electrică, care are drept rezultat dispersarea lor. Treptele de transformare ale hidroxidului pînă la trecerea ionului metalic în soluţie imaginat de Oehler [3] sînt redate mai jos:




Aceşti hidroxizi nu sînt altceva decît produşii reacţiilor inverse de la coagulare.

Ţinînd seama de aceste considerente teoretice, recuperarea coagulantului se realizează prin acidulare cu acizi minerali, $SO_2$, sau alcalinizare cu hidroxizi şi carbonaţi al nămolurilor din decantoare. Ca variante îmbunătăţite a acestor metode de recuperare s-au dezvoltat unele procedee ca: acidulare urmată de purificare prin schimb ionic lichid-lichid; schimb ionic în fază lichidă urmat de acidulare [4]; reducerea cu $Na_2S$ urmată de acidulare [5].

În literatura de specialitate se găsesc numeroase studii şi cercetări efectuate de specialiştii din diferite ţări în direcţia recuperării coagulanţilor de la tratarea apei.

Prima încercare de recuperare prin metoda acidulării a fost brevetată de către Jewell [6] în 1903, apoi de Mathis în 1923 şi de sovieticii Spilev şi Kleajko [7].

Investigaţii în fază de laborator au fost începute din 1956 în S.U.A la Tampa, iar după 1960 studii ample au fost efectuate de către cercetătorii francezi Salmona [8] şi Richard [9].

Rezultatele cercetărilor în fază de laborator au fost aplicate în cercetările în staţii pilot, dintre care amintim pe cea de la Tampa din S.U.A. (1965), de la Dear în Scoţia, Orly în Franţa, la Sturgeon Point (S.U.A.), precum şi din U.R.S.S.

O staţie pilot a funcţionat cu bune rezultate şi la Bucureşti la uzina Arcuda în urma cercetărilor efectuate de către I.C.P.G.A. Bucureşti în 1972.

Procesul de recuperare acidă a sulfatului de aluminiu este aplicat şi pe scară mare la cîteva zeci de uzine de apă. Prima uzină unde s-a aplicat încă din 1960 metoda recuperării sulfatului de aluminiu a fost Tampa (S U.A.), unde însă utilizîndu-se un *p*H de recuperare prea scăzut (*p*H = 1,5 – 2,5), s-a observat o impurificare cu substanţe organice a coagulantului recuperat şi o prea intensă colorare a apelor tratate cu acest coagulant.

Prima instalaţie existentă în Europa funcţionează la Orly în Franţa, din anul 1963.

Cele mai multe staţii, care utilizează procesul de recuperare a sulfatului se găsesc în Japonia (15 staţii construite între anii 1965—1972), în oraşe ca Tokyo (5 staţii), Kobe, etc. [10].

La noi în ţară, la I.C.P.G.A. Bucureşti şi în cadrul colectivului nostru există preocupări privind studiul recuperării coagulanţilor clasici pe bază de aluminiu şi de fier şi a coagulanţilor anorganici complecşi [11].

Lucrarea de faţă a urmărit determinarea condiţiilor optime de recuperare a sulfatului de aluminiu din nămolurile de la faza de decantare a unei staţii municipale de potabilizare a apelor de suprafaţă. Cercetările au stabilit în fază de laborator, atît factorii care influenţează procesul de recuperare, îmbunătăţirea procesului clasic, cît şi obţinerea parametrilor optimi a unei tehnologii de recuperare.

Nămolul din decantoare, folosit la recuperarea în prima etapă, s-a caracterizat prin următorii indicatori: suspensii totale 50—125 g/dm$^3$, umiditate 93%, substanţe volatile 17%, substanţe minerale 83%, $p$H=7,2 greutatea specifică 1,040 kg/dm$^3$.

Încercările de recuperare a coagulantului s-au efectuat prin adaos de acid sulfuric sub agitare. Variaţia $p$H-ului s-a urmărit continuu. După atingerea $p$H-ului de recuperare, s-a determinat volumul de coagulant recuperat şi volumul de nămol rezidual, după o prealabilă decantare. În aceste soluţii, notate în continuare prescurtat „CR" pentru coagulantul recuperat „CI" pentru coagulantul iniţial s-a determinat şi concentraţia în ionul activ.

În cercetările experimentale efectuate s-au urmărit principalii factori care influenţează procesul de recuperare:

- concentraţia nămolului (fig. 4)
- $p$H-ul de recuperare
- concentraţia acidului
- efectul de îmbătrînire a hidroxidului (fig. 5)
- agitarea
- spălarea şi neutralizarea nămolului rezidual.

Valorile optime ale parametrilor studiaţi în fază de laborator sînt redaţi centralizat în tab. 1 [12].

Luînd în considerare parametrii stabiliţi anterior s-au efectuat încercări de recuperare a sulfatului de aluminiu din 9 serii de nămoluri, rezultate pe o perioadă mai îndelungată de funcţionare a uzinei de potabilizare a Municipiului Timişoara.

*Tabelul 1*

**Valorile optime ale procesului de recuperare a sulfatului de aluminiu**

| Parametrii | UM | Valoare |
|---|---|---|
| Concentraţia în suspensie a nămolului | g/dm$^3$ | 10 |
| $p$H de recuperare | — | 3,0—3,2 |
| $H_2SO_4$ conc. | % masă | 2,5—94 |
| Timp de agitare (acidulare, spălare) | min/operaţie | 15—25 |
| Îmbătrînire nămol | — | proaspăt |
| Volum total al apelor de spălare/ volum de nămol | dm$^3$/dm$^3$ | 0,14 : 1 |
| Nr. spălări | operaţii | 2 |
| Timp de decantare | min/operaţie | 30—50 |
| $p$H neutralizare nămol rezidual | — | 7,0 |

*Tabelul 2*

**Rezultatele principale ale procesului de recuperare a sulfatului de aluminiu**

| Indicatori | UM | Rezultate experimentale |
|---|---|---|
| Consum $H_2SO_4$ 94% | $dm^3/m^3$ nămol | 0,76—1,7 |
| CR volum | $dm^3/dm^3$ nămol | 0,92—1,09 |
| CR concentrație | g $Al^{3+}/dm^3$ | 0,15—0,47 |
| Grad de recuperare | % | 40—89 |
| Impurificare organică CCO—Mn | mg $KMnO_4/dm^3$ | 63—270 |
| Nămol rezidual | $dm^3/dm^3$ | 0,06—0,22 |
| Reducerea volumului de nămol | % | 90—95 |

Cele mai importante date ale acestor serii de determinări sînt redate în tab. 2. Rezultă de aici că se obține în medie 1 $dm^3$ CR pe 1 $dm^3$ nămol, cu concentrație medie de 1,0 g $Al_2(SO)_4$ pe 1 $dm^3$ și un consum mediu de 1 $dm^3$ $H_2SO_4$ 94% pe 1 $m^3$ nămol. Randamentul de recuperare fiind în medie de 60%.

În concluzie recuperarea sulfatului de aluminiu din nămolurile uzinelor de apă, se poate realiza după metoda tratării acide, urmată de separarea soluției de nămolul rezidual și de spălarea acestuia în două trepte. Soluția de sulfat de aluminiu obținută în acest mod, a fost folosită în faza de coagulare a apelor de suprafață.

Pe baza studiilor experimentale, efectuate în fază de laborator, s-a elaborat un proces tehnologic, conform schemei din fig. 6.

Apa de suprafață supusă procesului de tratare, trece împreună cu reactivii de coagulare prin camera de amestec (1) și camera de reacție (2) la decantorul (3) și apoi la filtrul (4). Nămolurile rezultate în urma spălării filtrelor

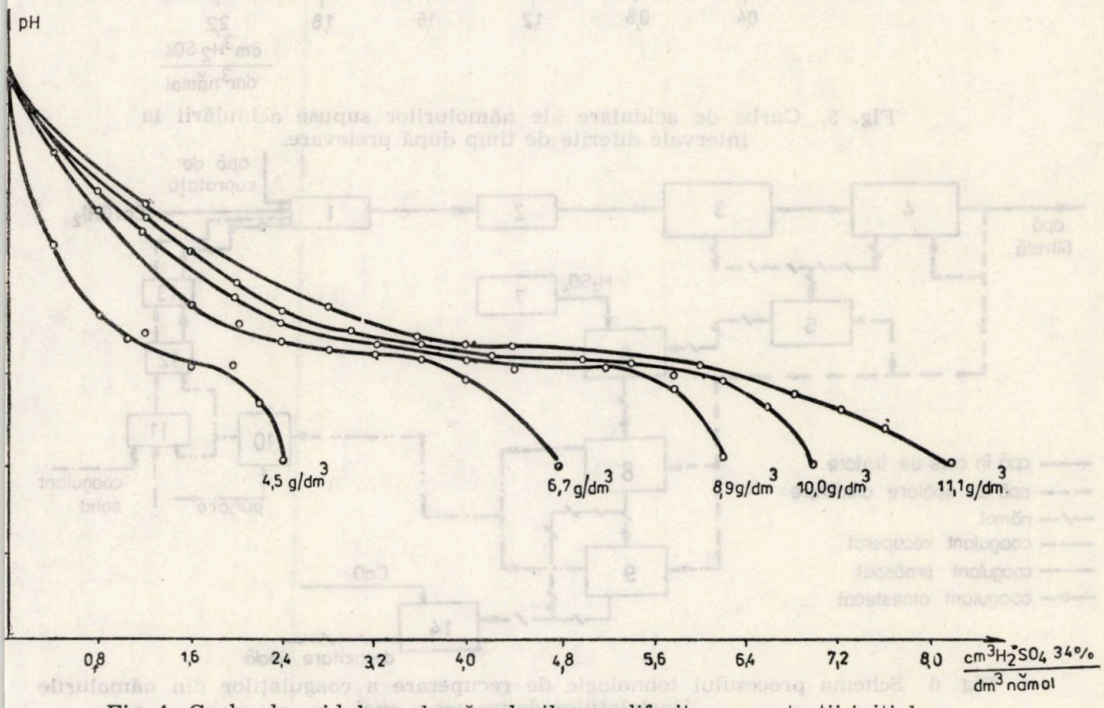



Fig. 4. Curbe de acidulare ale nămolurilor cu diferite concentrații inițiale.

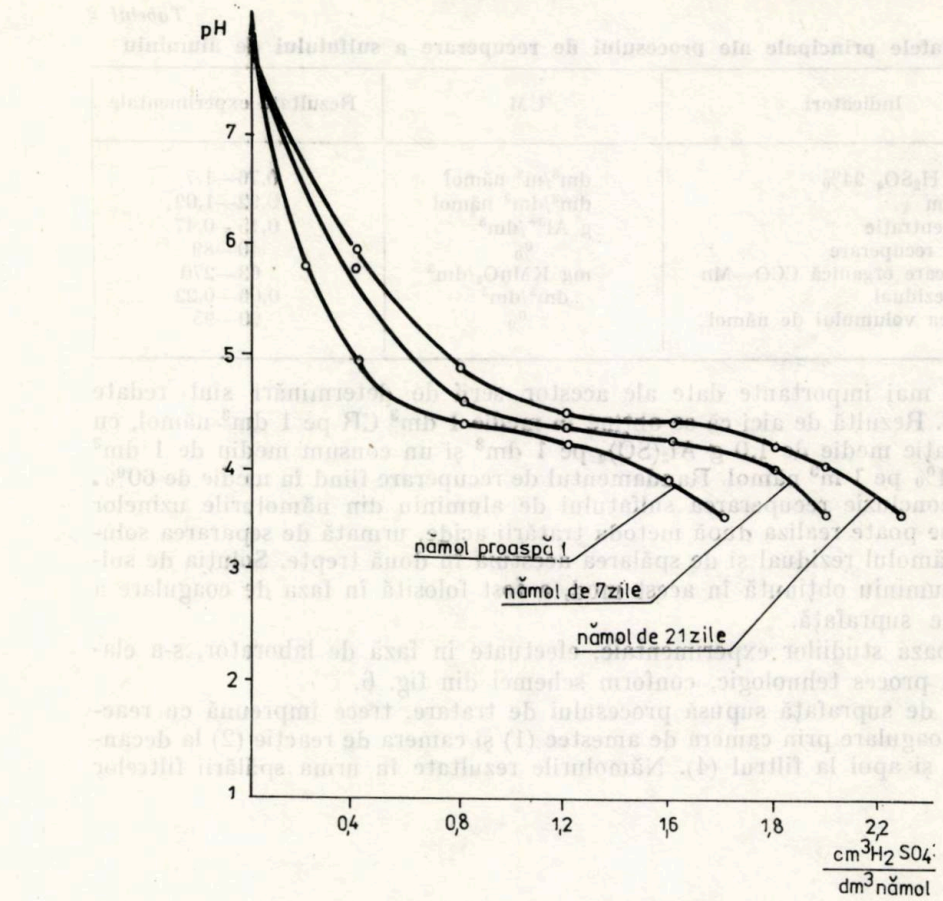



Fig. 5. Curbe de acidulare ale nămolurilor supuse acidulării la intervale diferite de timp după prelevare.

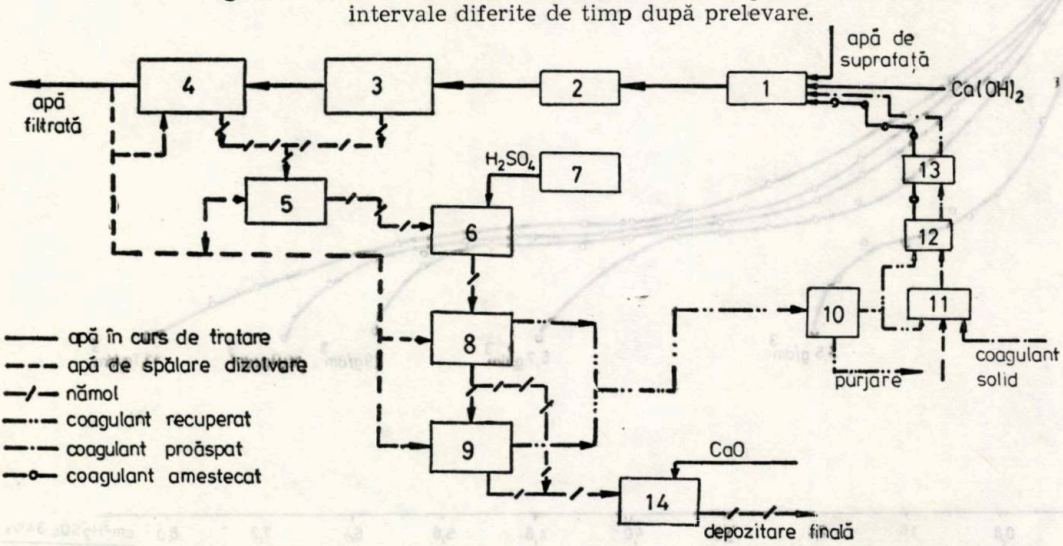



Fig. 6. Schema procesului tehnologic de recuperare a coagulaților din nămolurile instalațiilor de tratare a apei.

și curățirii decantoarelor sînt trecute la îngroșătorul (5), unde se realizează concentrația optimă în suspensie a nămolului. Acesta se supune acidulării în extractorul (6), adăugarea acidului făcîndu-se din rezervorul (7) cu un dozator. Separarea celor două faze se realizează în decantorul (8), după care nămolul acid este supus spălării, fie cu apa filtrată, sau mai bine cu apa separată din îngroșătorul (5).

Separarea apelor de spălare se poate efectua sau prin decantare sau prin filtrare pe filtrul (9). Nămolul acid este neutralizat cu praf de var hidratat în amestecătorul cu șnec (14) și apoi trecut la depozitarea finală.

Coagulantul recuperat este trecut la vasul de stocare (10) de unde, în cazul unei impurificări organice mari poate fi evacuat prin purjare din circuit. Coagulantul recuperat este trecut, fie prin vasul de dizolvare (11) al coagulantului proaspăt solid, fie în vasul de amestec (12) în care se introduce și coagulantul proaspăt de la dizolvare, în funcție de concentrația realizată a coagulantului recuperat. Cu ajutorul dozatorului (13) amestecul de coagulanți este adăugat apei de suprafață.

Date concludente, care să verifice rezultatele fazei de laborator pot fi obținute numai prin verificarea acestui procedeu într-o instalație pilot. În acest caz, se pot obține și unele date, care să scoată în evidență economicitatea acestui procedeu, pentru valorificarea deșeurilor instalațiilor de tratare a apei.

Din studiul de fundamentare tehnico-economic efectuat de I.I.T.P.I.C. [13] referitor la acest procedeu, rezultă că recuperarea sulfatului de aluminiu, după metoda propusă, este recomandată pentru uzine de apă, care tratează un debit de peste 100 000 $m^3$/zi. În cazul uzinelor de capacitate mai mică de 24 000 $m^3$/zi, trebuie analizată din punct de vedere tehnico-economic aplicabilitatea în funcție de condițiile locale.

În concluzie, avînd în vedere că aprovizionarea de perspectivă cu sulfat de aluminiu a uzinelor de apă de la noi din țară prezintă o serie de dificultăți, recuperarea și refolosirea sulfatului de aluminiu din nămolurile uzinelor de apă devine o problemă de actualitate și de mare importanță.

## BIBLIOGRAFIE


1. Pascal M., Traité de chimie minerale, vol. V, Ed. Masson et comp, 1932.
2. Kulski L. A., Vodosnabjenie i sanitarnaja tehnica U.R.S.S. nr. 3, 1972, p. 47.
3. Bulkai L., Körös Z., Vizügyi közlemények 1968 Budapesta, p. 341—342.
4. Cornwell D. A., JAWWA, vol. 71, dec. 1979, p. 741.
5. Pigeon P. E., Linstedt K. D., Benett E. R., JAWWA, vol. 70, iulie, 1978. p. 397.
6. Roberts J. M., Roddy C. P., JAWWA vol. 52, nr. 7, iulie 1960, p. 857.
7. Chojnachi A., Zrszyly Naukowe, Politehniki Warszwskiej mai, 1960, p. 47.
8. Salmona I., Technique et science municipales-L'eau nr. 52, iulie 1960, p. 47.
9. Richard Y., T.S.M., ian. 1970, p. 3.
10. Cornwell D. A., Westerhoff G.P., JAWWA, vol. 70, dec. 1978, p. 709.
11. * * * Brevet R.S.R. nr. 65138—1978.
12. * * * Brevet R.S.R. nr. 66577—1978.
13. * * * Studiul de fundamentare „Procedeu de recuperare a coagulanților anorganici cu ioni de aluminiu", MICh, I.I.T.P.I.C., București, 1979.

# CONTRIBUTIONS TO THE RECOVERY OF COAGULANTS FROM WATER TREATMENT PLANT SLUDGES

The work present laboratory researches refering to the coagulants recovery used in the drinking treatment process of surface water.

Researches established the factors which influences aluminum sulfate recovery process by acid treatment of water plant sludges and the optimum parameters of recovery.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# ADSORBŢIA PE SERPENTINE A IONILOR $Cu^{2+}$ ŞI $Ni^{2+}$ DIN SOLUŢII APOASE

DE

COCHECI V. TRIBUNESCU P., GOGU OLGA

*Primită la redacţie: 16.10.81*

Între primii schimbători de ioni anorganici, utilizaţi încă de la începutul secolului, se numără şi o grupă de silicaţi cu structură stratificată. Silicaţii stratificaţi se caracterizează printr-o compoziţie chimică complexă şi proprietăţi fizice condiţionate de particularităţile structurii lor cristaline. Astfel de cele mai multe ori tetraedrii $SiO_4$ se înlocuiesc cu tetraedrii $AlO_4$, însă substituţia unui ion $Si^{4+}$ cu $Al^{3+}$ duce la creşterea sarcinii negative a anionului. Pentru neutralizarea sarcinii negative între straturile tetraedrice se intercalează cationi mari monovalenţi, dar intră şi molecule de apă, după cum se pot fixa şi cationi bivalenţi. Grupei silicaţilor stratificaţi îi aparţin minerale diferite ca compoziţie şi proprietăţi, ca de exemplu: talcul, mica, serpentinul, caolinitul, montmorilonitul şi altele, formate în natură în condiţii diferite [1, 2].

La rîndul lor şi serpentinele alcătuiesc o grupă de minerale diferite, a căror compoziţie diferă puţin de formula generală $H_4Mg_3Si_2O_9$ [3, 4]. Substituţia $Si^{4+}$ prin $Al^{3+}$ sau a $Mg^{2+}$ cu $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ sau chiar cu $Al^{3+}$ determină apariţia unor structuri izomorfe [5]. Aceste substituţii duc la apariţia unor sarcini electrice necompensate pe suprafaţa mineralului, care astfel prezintă proprietatea de a fixa cationi şi chiar anioni, atunci cînd vine în contact cu soluţii ale acestora. Fixarea anionilor are loc pe suprafeţele de ruptură a silicaţilor cu structură stratificată. Capacitatea de fixare a ionilor poate creşte mult dacă mineralele sînt supuse unor tratamente termice şi chimice.

Cercetătorii sovietici [6, 7] au utilizat un serpentin natural de Krasnodar pentru adsorbţia ionilor de cupru, nichel, mangan, cobalt, etc., din apele industriale, confirmînd capacitatea de adsorbţie a mineralului respectiv, chiar în stare naturală. Aceiaşi autori constată că probele calcinate prezintă o capacitate de adsorbţie mărită şi care atinge o valoare maximă pentru probele calcinate la 600 °C.

În cadrul preocupărilor noastre privind valorificarea reziduului rămas de la extracţia magneziului din serpentin, într-o notă anterioară [8] s-au prezentat rezultatele obţinute prin utilizarea acestui reziduu ca adsorbant — decolorant al uleiurilor minerale. Din datele respective reiese că serpentinul uzat — reziduul rămas după extracţia magneziului, aflat într-o stare avansată de măcinare şi o suprafaţă activată prin procesul de extracţie, se prezintă ca un material cu capacitate de adsorbţie comparabilă cu a pămînturilor decolorante comerciale.

În continuare cu reziduul respectiv s-au făcut încercări asupra adsorbției unor ioni din soluții apoase, iar în nota de față se prezintă rezultatele studiului întreprins cu privire la capacitatea reziduului de a fixa ionii $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$ din soluție.

**Modul de lucru**

Reziduul utilizat provine de la serpentinul calcinat la 650 °C timp de 4 ore, măcinat (reziduu 2,5% pe sita cu 7 430 ochiuri/cm²) și supus extracției magneziului cu soluție apoasă saturată cu $CO_2$. Reziduul solid rămas s-a uscat la 110 °C și s-a folosit ca atare la adsorbția ionilor $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$. Trebuie menționat că deși în timpul calcinării serpentinul pierde atît apa zeolitică cît și cea de constituție, în procesul extracției magneziului, acesta își reprimește o parte însemnată din apa inițială. Astfel derivatogramele probelor uscate la 110 °C arată un conținut de apă corespunzător la 11,06%.

Soluțiile ionilor metalici conțineau $Ni^{2+}$ sub formă de $NiCl_2$ cu concentrația de 1 mg $Ni^{2+}$/ml, respectiv $Cu^{2+}$ ca $CuSO_4$ cu aceeași concentrație, adică 1 mg $Cu^{2+}$/ml.

În vederea adsorbției în soluțiile apoase ale $Ni^{2+}$ sau $Cu^{2+}$ și final în soluții ce conțineau ambii ioni s-a introdus adsorbantul solid. Pentru asigurarea unui contact intim al soluției cu adsorbantul, acesta s-a menținut în suspensie prin agitare, timpul de contact variind între 1—4 ore. Procesul s-a condus la temperatura mediului ambiant. După filtrarea suspensiei, în filtrant s-a determinat conținutul în ioni metalici, concentrația fiind determinată prin absorbție atomică cu un aparat Carl Zeiss-Jena, model AAS-1.

În cadrul studiului s-a urmărit influența raportului fazelor, a timpului de contact și a concentrației asupra gradului de adsorbție a fiecărui ion în parte. În final s-a urmărit și gradul de adsorbție al celor doi ioni dintr-o soluție ce conținea atît $Cu^{2+}$ cît și $Ni^{2+}$ în concentrații variabile.

**Rezultate obținute și discuția lor**

*Adsorbția ionilor* $Cu^{2+}$. Pentru adsorbția cuprului s-au utilizat probe de adsorbant solid și soluțiile ce conțineau 1 mg $Cu^{2+}$/ml, care s-au introdus în fiole și s-au menținut sub agitare. S-a urmărit astfel influența timpului de contact și a raportului dintre fazele soluție și solid asupra cantității de ioni fixați pe suprafața solidului. În scopul arătat, s-au utilizat raporturile: 20, 40, 60, 80 și 100 volume soluție la 1 gram de adsorbant.

Rezultatele obținute se arată în figura 1, unde pe abscisă se prezintă timpul de contact, iar pe ordonată cantitatea de cupru extrasă din soluție (în %).

Analizînd datele figurii 1 se observă, în primul rînd, că la proba ce conține 20 ml soluție la 1 gram de adsorbant, cuprul este adsorbit integral după 2 ore. Pe măsură ce volumul soluției crește, cantitatea de cupru adsorbită crește de asemenea, deși procentual, față de conținutul întregii cantități a soluției scade.

Din curbele reprezentate mai rezultă că echilibrul de adsorbție se atinge abia după 4 ore de agitare, cantitatea maximă de cupru ce poate fi fixată de 1 gram de adsorbant corespunde la 50,2 mg și se adsoarbe după 4 ore atît la un raport al fazelor 80/1 cît și 100/1, de unde reiese că limita maximă a raportului fazelor nu trebuie să depășească valoarea 80/1.

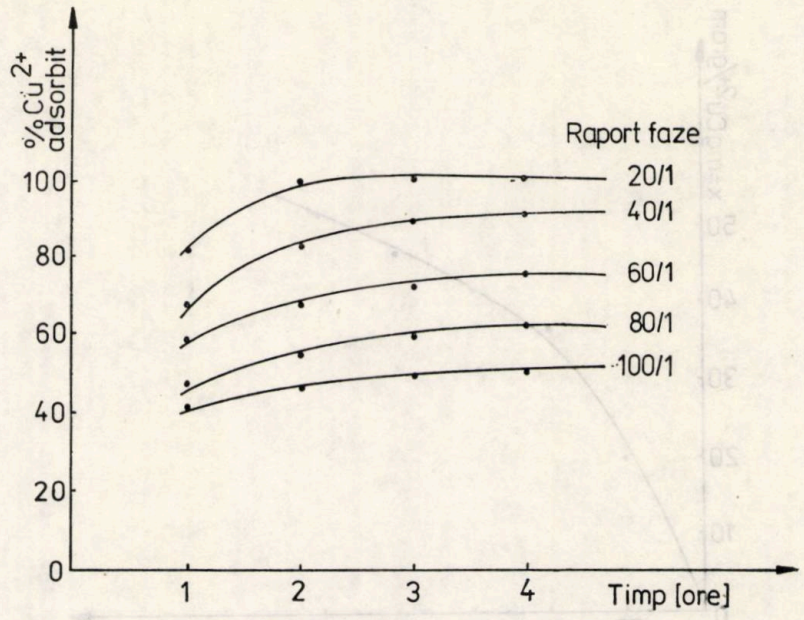



Fig. 1. Cantitatea de cupru adsorbită din soluție în funcție de timp, la rapoturi diferite ale fazelor soluție/solid.

Dacă se urmărește însă nu cantitatea de cupru reținută pe unitatea de masă de adsorbant ci cantitatea extrasă — respectiv rămasă în soluție atunci, evident, rezultatele sînt cu atît mai bune cu cît raportul fazelor are o valoare mai mică. Astfel datele figurii arată că după 4 ore se extrag proporțiile :

| Raportul : ml. soluție/gram adsorbant | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| % Cu extras : | 50,2 | 62,8 | 75,3 | 91,4 | 100 |

În figura 2 se arată dependența cantității de cupru (mg $Cu^{2+}$/gram) adsorbită în funcție de raportul celor două faze în contact, după un timp de agitare de 3 ore.

Curba obținută în figura 2 are aspectul unei izoterme clasice de adsorbție, deși cantitățile adsorbite nu reprezintă valori la echilibru.

Pentru obținerea cantităților de cupru fixate la echilibru, în funcție de concentrația soluției, s-au preparat soluții ce conțin cantități variabile de cupru — între 0,1 și 5 mg/ml — care s-au adus în contact cu adsorbantul timp de 4 ore — timpul necesar stabilirii echilibrului — la un raport al fazelor egal cu 80/1.

Rezultatele obținute s-au reprezentat în figura 5, în coordonatele : $\ln x = f(\ln c)$ cu scopul de a verifica dacă datele obținute respectă ecuația Freundlich :

$$x = \alpha \cdot c^{1/n}$$

și implicit — prin liniarizarea ecuației — în vederea stabilirii celor două constante $\alpha$ și $1/n$. În figura 5, $x$ reprezintă mg $Cu^{2+}$/gram adsorbant iar $c$ — concentrația la echilibru, se exprimă în mg $Cu^{2+}$/100 ml soluție.

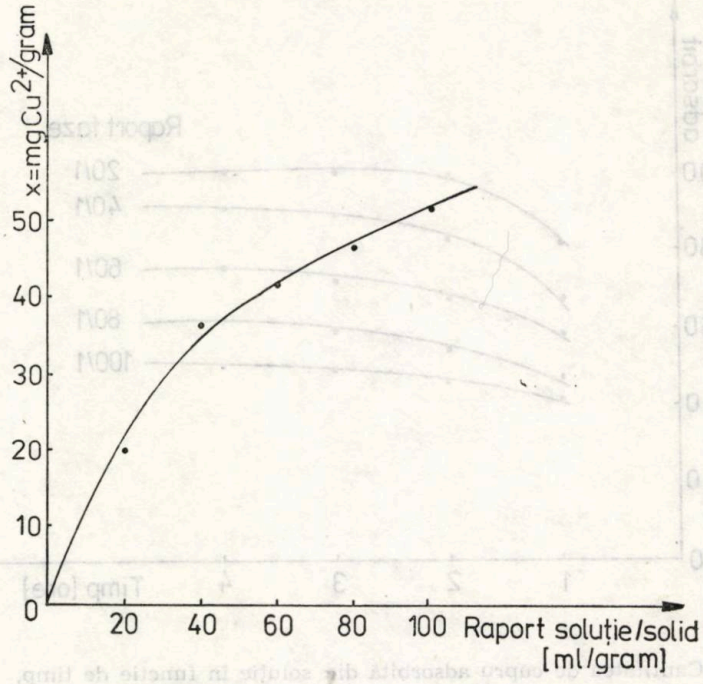



Fig. 2. Cantitatea de cupru adsorbită după 3 ore, în funcție de raportul fazelor : soluție/solid.

Dreapta obținută în figura 5 arată că adsorbția cuprului pe reziduul utilizat se încadrează într-o izotermă descrisă de ecuația Freundlich. Din datele reprezentării grafice s-au calculat cele două constante ale ecuației, obținînd : $a=24,53$ și $1/n=0,208$, încît pentru adsorbția ionilor $Cu^{2+}$ — în limitele concentrației studiate — putem scrie ecuația :

$$x=24,53 \cdot c^{0,208}$$

unde $e$ și $x$ au semnificația arătată.

*Adsorbția ionilor* $Ni^{2+}$. În vederea studiului adsorbției ionilor $Ni^{2+}$ s-a lucrat în condiții identice cu cele descrise în cazul ionilor de $Cu^{2+}$.

Rezultatele obținute cu privire la cantitatea de nichel (%) extrasă în timp în funcție de raportul fazelor se arată în figura 3.

Datele figurii 3 scot în evidență, în primul rînd, o capacitate de adsorbție mai redusă decît cea constatată pentru cupru. Astfel cantitatea maximă reținută după 4 ore, corespunde la 23,6 mg $Ni^{2+}$/gram, la un raport al fazelor egal cu 100/1. Valoarea foarte apropiată se obține și la un raport egal cu 80/1. Similar și proporția procentuală extrasă la diferite raporturi ale fazelor este mai redusă, încît după 4 ore se obțin următoarele proporții :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Raportul ml. soluție/gram adsorbant | =100 | 80 | 60 | 40 | 20 |
| % $Ni^{2+}$ extras | =23,6 | 28,0 | 34,3 | 49,6 | 70,8 |

Capacitatea mai redusă de adsorbție față de ionii $Ni^{2+}$ se observă și din datele figurii 4, în care se reprezintă cantitatea de $Ni^{2+}$ (mg) adsorbită de n gram de adsorbant, în funcție de raportul fazelor, la un timp de 3 ore.

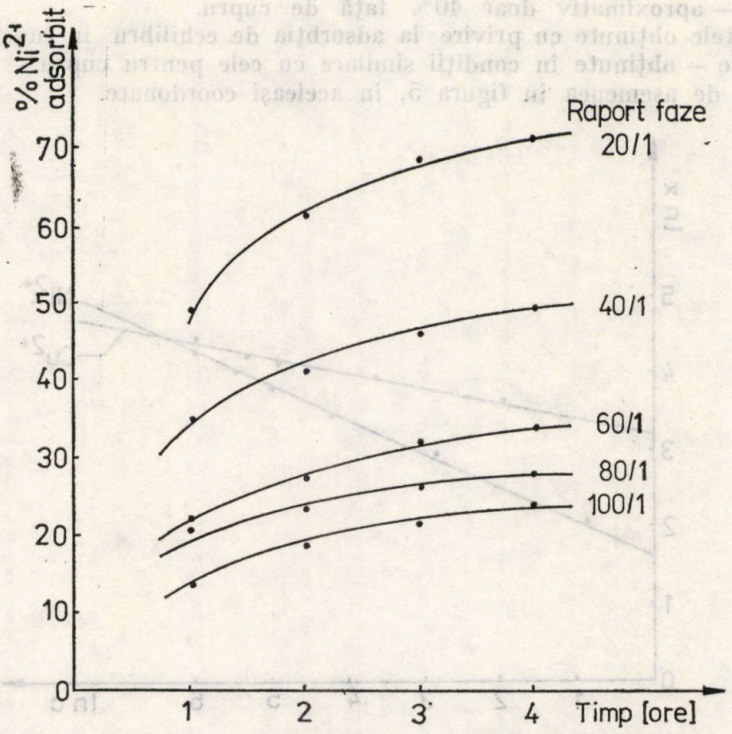



Fig. 3. Cantitatea de nichel adsorbită din soluție în funcție de timp la raporturi diferite ale fazelor soluție/solid.

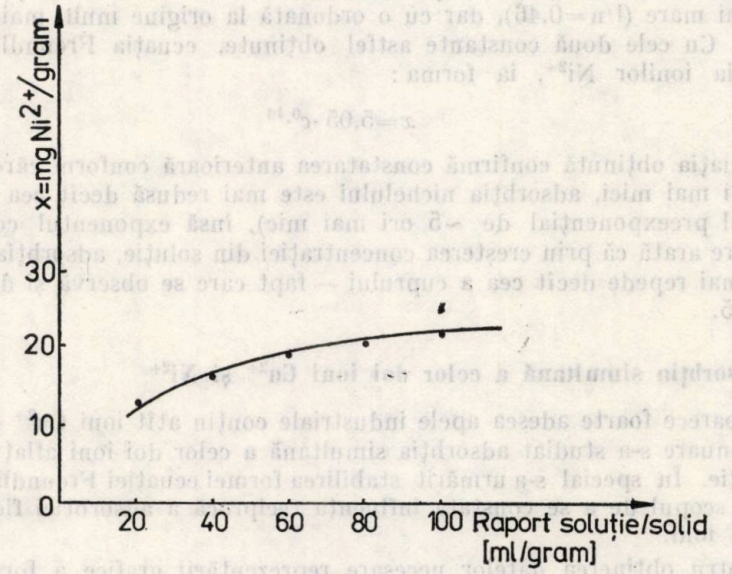



Fig. 4. Cantitatea de nichel adsorbită după 3 ore, în funcție de raportul fazelor soluție/solid.

Curba izotermă obținută caracterizează o capacitate de adsorbție mai redusă — aproximativ doar 40% față de cupru.

Datele obținute cu privire la adsorbția de echilibru în funcție de concentrație — obținute în condiții similare cu cele pentru cupru — sînt reprezentate de asemenea în figura 5, în aceleași coordonate.

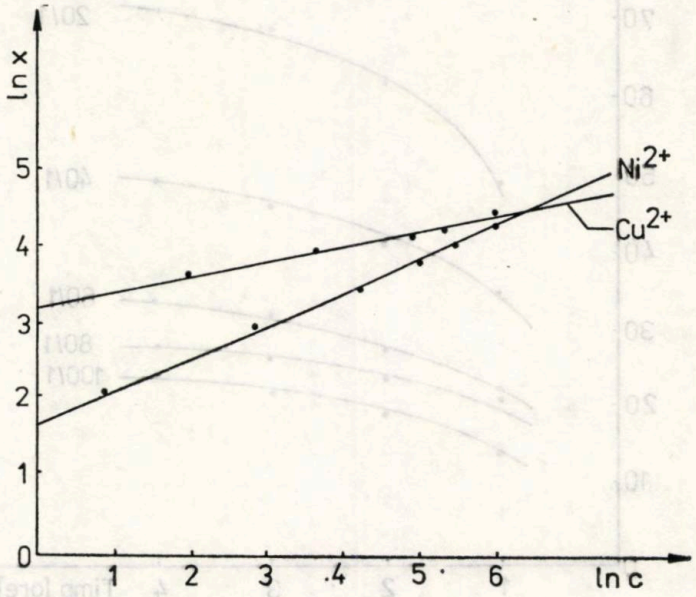



Fig. 5. Dependența $\ln x = f(\ln c)$ pentru adsorbția separată a ionilor $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$ din soluție.

Ca și în cazul cuprului și pentru ionii $Ni^{2+}$ se obține o dreaptă de pantă însă mai mare ($1/n = 0{,}46$), dar cu o ordonată la origine mult mai mică ($\alpha = 5{,}05$). Cu cele două constante astfel obținute, ecuația Freundlich pentru adsorbția ionilor $Ni^{2+}$, ia forma:

$$x = 5{,}05 \cdot c^{0{,}46}$$

Ecuația obținută confirmă constatarea anterioară conform căreia, la concentrații mai mici, adsorbția nichelului este mai redusă decît cea a cuprului (factorul preexponențial de ~5 ori mai mic), însă exponentul concentrație mai mare arată că prin creșterea concentrației din soluție, adsorbția nichelului crește mai repede decît cea a cuprului — fapt care se observă și din dreptele figurii 5.

**Adsorbția simultană a celor doi ioni $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$**

Deoarece foarte adesea apele industriale conțin atît ioni $Cu^{2+}$ cît și $Ni^{2+}$, în continuare s-a studiat adsorbția simultană a celor doi ioni aflați împreună în soluție. În special s-a urmărit stabilirea formei ecuației Freundlich în cazul dat, cu scopul de a se constata influența reciprocă a adsorbției fiecăruia din cei doi ioni.

Pentru obținerea datelor necesare reprezentării grafice a formei liniare a ecuației Freundlich, s-au folosit soluții ce conțineau cei doi ioni în amestec egal cu 1 mg/ml, la un raport al fazelor egal cu 80/1 și timp de agitare egal

cu 4 ore. S-a lucrat cu șase serii de soluții de concentrație constantă pentru suma celor doi ioni, dar variabilă în sens invers pentru fiecare. Raportul de concentrație $Cu^{2+}/Ni^{2+}$, în cele șase serii, a variat între 2/1 și 0,25/1.

Datele obținute la adsorbția simultană a celor doi ioni sînt reprezentate în figura 6, în coordonate $\ln x = f(\ln c)$.

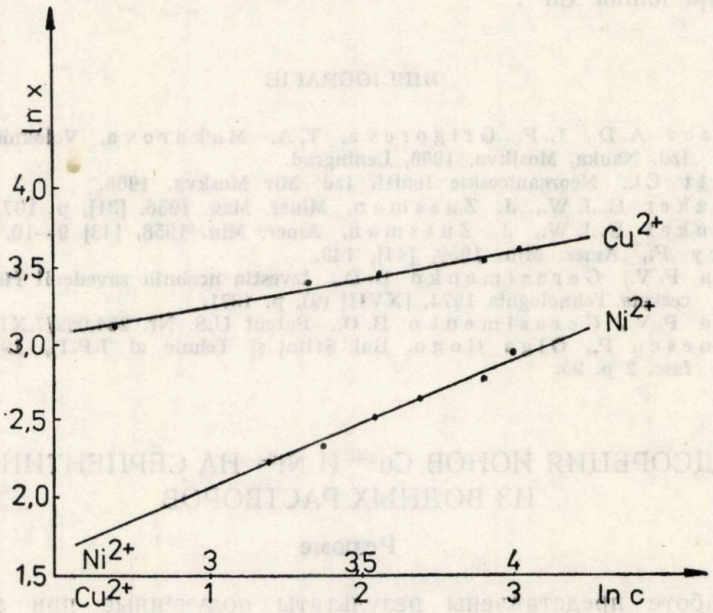



Fig. 6. Dependența $\ln x = f(\ln c)$ pentru adsorbția simultană a ionilor $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$ din soluție.

Datele figurii 6 arată că și în amestec, cei doi ioni prezintă aproximativ aceeași capacitate de adsorbție relativă, adică cuprul se adsorbe în proporție mai mare decît nichelul. Constantele ecuației Freundlich se modifică — evident — însă mai puțin pentru $Cu^{2+}$ și mai mult la adsorbția ionilor $Ni^{2+}$. Astfel ecuația Freundlich pentru adsorbția simultană devine:

$$x = 22{,}2 \cdot c^{0{,}15} \text{ pentru } Cu^{2+}$$

și

$$x = 0{,}67 \cdot c^{0{,}85} \text{ pentru } Ni^{2+}$$

Cele două ecuații arată că în prezența $Ni^{2+}$ creșterea adsorbției $Cu^{2+}$ cu concentrația este mai mică decît în absența $Ni^{2+}$ (exponent 0,15 față de 0,2), în schimb la concentrații mici adsorbția nichelului este mult mai redusă, fiind mult deranjată de prezența ionilor $Cu^{2+}$ (factor preexponențial egal cu 0,67 față de 5,05 în absența cuprului). În schimb adsorbția ionilor $Ni^{2+}$ crește cu concentrația mai repede decît în absența ionilor $Cu^{2+}$ (exponent 0,85 față de 0,46).

Rezultă astfel că ionii $Cu^{2+}$ reduc adsorbția ionilor $Ni^{2+}$ în măsură mult mai mare decît o face prezența ionilor $Ni^{2+}$ pentru adsorbția ionilor $Cu^{2+}$. Comportarea respectivă rezultă în mod normal din capacitățile de adsorbție diferite, ale celor doi ioni, care la rîndul lor par să fie determinate de diferența razelor ionice ($Cu^{2+}$=0,72 Å iar $Ni^{2+}$=0,78 Å), întrucît entalpia de hidratare este identică pentru cei doi ioni (2 120 KJ).

În concluzie, datele lucrării arată că reziduul utilizat prezintă capacitatea de fixare a ionilor $Cu^{2+}$ și $Ni^{2+}$ din soluții apoase, capacitate mai bună pentru primul ion (50,2 mg/gram) și mai slabă pentru al doilea (23,6 mg/gram). La adsorbție simultană a celor doi ioni, fixarea ionilor $Cu^{2+}$ este practic nederanjată de prezența ionilor $Ni^{2+}$, în schimb adsorbția nichelului este redusă de prezența ionilor $Cu^{2+}$.

BIBLIOGRAFIE


1. Fedoseev A.D., L.F. Grigoreva, T.A. Makarova, Voloknistiie silikatî, Izd. Nauka, Mosjkva, 1966, Leningrad.
2. Amflett Ci., Neorganiceskie Ionitî. Izd. Mir Moskva, 1966.
3. Whittaker E. J. W., J. Zussman, Miner. Mag. 1956, [31], p. 107.
4. Whittaker E. J. W., J. Zussman, Amer. Min. 1958, [43] 9—10, 917.
5. Gillery F., Amer. Min. 1959, [44], 143.
6. Dîbina P. V., Gerasimenko B. D., Izvestia ucebnîh zavedenii Himia i Himiceskaia Tehnologhia 1974, [XVII] (9), p. 1371.
7. Dîbina P. V., Gerasimenko B. O., Patent U.S. Nr. 254.082/7.XII.1968.
8. Tribunescu P., Olga Gogu, Bul. Ştiinţ şi Tehnic al I.P.T., 1981, [26] 40 fasc. 2 p. 25.


## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ $Cu^{2+}$ И $Ni^{2+}$ НА СЕРПЕНТИНАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

### Резюме


В работе представлены результаты полученные при адсорбции ионов $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ из водных растворов на осадке результирующем после экстракции магния из серпентинов.

Исследовалась отдельная и одновременная адсорбция указанных двух ионов и установилась зависимость адсорбционного количества от концентрации ионов из раствора.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia“ Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 27 (41) Fascicola 1—1982

# TESTAREA CARACTERISTICILOR DE POLARIZARE ALE UNOR MATERIALE ÎN SCOPUL FOLOSIRII LOR CA ANOZI LA EPURAREA ELECTROCHIMICĂ A APELOR REZIDUALE

DE

V. COCHECI, C. RADOVAN, MARIA RADOVAN, N. STOICA

*Primită la redacţie: 15.10.81*

În metodele de epurare electrochimică a apelor reziduale cu încărcare organică un rol deosebit trebuie să-i revină naturii şi caracteristicilor materialului anodic, concluzie care poate fi trasă indirect din importanţa mare pe care o are materialul anodic în procesele electrochimiei organice [1—4], cît şi direct din cîteva studii referitoare la epurarea electrochimică [5—7].

Făcînd abstracţie de cazurile de folosire a anozilor solubili în procese de electroepurare, care se încadrează într-un domeniu aparte, metodele de epurare electrochimică destructivă au la bază folosirea unor anozi insolubili. Unul dintre cele mai uzuale şi mai folosite materiale anodice de acest tip este grafitul [8—11], material relativ ieftin, dar care prezintă o distrugere sensibilă prin eroziune şi oxidare.

Electrochimia aplicată a cunoscut în ultimii 15 ani un salt spectaculos prin elaborarea şi introducerea unor materiale anodice noi, care intră în categoria aşa-numitor „anozi cu dimensiuni stabile“ (DSA „Dimensionally stable anodes“) [12—14]. Elaborarea acestor materiale cu performanţe de stabilitate, electroconductibilitate şi electrocatalitice a fost legată în primul rînd de necesităţile industriei produselor clorosodice, vizînd intensificarea proceselor şi reducerea semnificativă a consumurilor specifice de energie. În prezent există indicii certe că utilizarea lor se răsfrînge şi se extinde şi asupra altor domenii ca: electrosinteza organică, hidroelectrometalurgie, ş.a. şi în particular asupra epurării electrochimice, prin oxidare directă sau indirectă (prin clorinare in situ) a poluanţilor din apele reziduale cu încărcare organică [6—8, 11]. De o mare importanţă în categoria unor astfel de materiale anodice sînt cele constituite din pelicule de oxizi (mono sau policomponente) dispuse pe un suport inert şi îndeosebi pe titan sau alt metal valvă [12, 13].

Deoarece cercetarea pe plan mondial privind aplicarea unor asemenea materiale în domeniul epurării apelor reziduale cu încărcare organică este încă în faza de început, în lucrarea prezentă ne-am propus testarea comparativă a caracteristicilor de polarizare anodică a unor materiale ca: grafit; $PbO_2$/grafit; $PbO_2$/Ti; $RuO_2—TiO_2$/Ti; $MnO_2$/Ti şi $MnO_2—Co_3O_4$/Ti. Testările au fost efectuate în soluţie diluată de clorură şi în ape reziduale sintetice şi reale cu conţinut de clorură şi produşi din industria coloranţilor.

## Modul de lucru

Testările de polarizare s-au executat potenţiodinamic, folosind un potenţiostat PS. 23-RDG, curbele de polarizare fiind înregistrate pe un înregistrator OH-814/1-RPU, în concordanţă cu montajul redat schematic în fig. 1

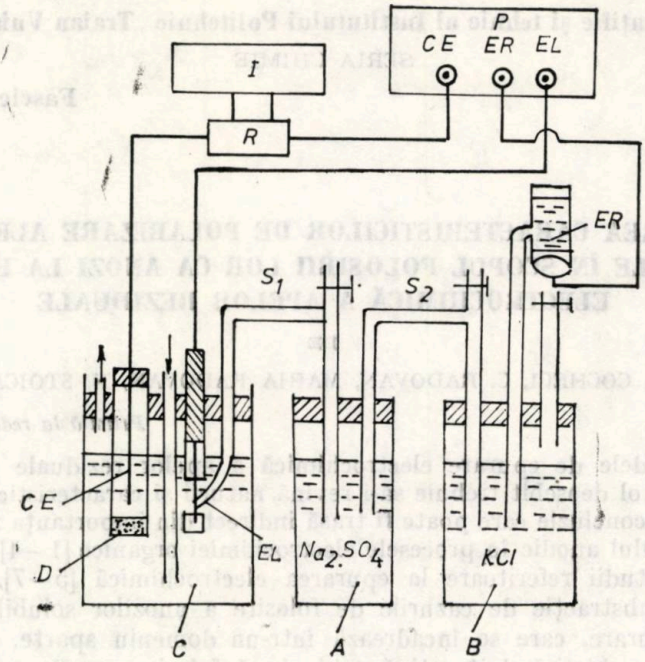



Fig. 1. Schema montajului folosit pentru trasarea curbelor de polarizare potențiodinamice :
EL — electrod de lucru (anod); CE — contraelectrod; ER — electrod de referință; A, B — punți sare; $S_1S_2$ — sifoane; C — celula; D — diafragmă; R — rezistență etalon; P — potențiostat; I — întrerupător.

Ca electrod de referință s-a folosit un electrod saturat de calomel (ESC), legat la celulă prin intermediul unei punți multiple de sare, ultimul sifon, terminat cu o capilară Luggin fiind umplut cu o soluție saturată de $Na_2SO_4$. S-a lucrat cu 250 ml soluție, la temperatura de 23 °C. Anozii cilindrici au avut o suprafață de lucru de 0,5 $cm^2$, delimitată de manșoane din teflon și au fost fixați într-un dispozitiv de prindere din titan. Soluțiile de clorură de sodiu, folosite la testele reper, de concentrație 7,25 și 10 g/l s-au preparat din NaCl p.a. în apă bidistilată. Apele sintetice, cu conținut de 7,25 g/NaCl s-au preparat prin dizolvare de β naftol și 3-nitro-4-amino toluen în apă bidistilată. Apa reziduală folosită a avut conținut de β naftol (cca. 25 mg/l), 3-nitro-4-amino toluen (cca 200 mg/l și un CCO — Cr de 493 mg/l), conținut de clorură ($Cl^-$ — 7 214,7 mg/l) urme de pigment ecarlat RN și rompopal ș.a. impurificatori și s-a folosit ca atare, fără o filtrare prealabilă. Curbele de polarizare s-au trasat după o prepolarizare, timp de 30 minute, la +2V(ESC), situația echivalînd condițiile de utilizare a anozilor la prezența de $Cl_2$ și $O_2$.

Modul de elaborare al materialelor de electrod destinate folosirii ca anozi a constat în următoarele : — electrodul lucios de bioxid de plumb pe grafit s-a obținut dintr-o baie de azotat de plumb — azotat de cupru, după un mod derivat din literatură [15, 16], iar electrodul lucios de bioxid de plumb pe titan, dintr-o baie de acest tip după o procedură originală [17] ; electrodul de $RuO_2$ — $TiO_2$/Ti s-a obținut prin descompunerea termică a unui amestec de clorură, $RuCl_3 \cdot xH_2O$ și $TiCl_4$, după o procedură cunoscută [18] și a avut un conținut de $RuO_2$ de 40% molare, pentru o peliculă cu cca 3 g Ru/$m^2$ ; electrozii de

$MnO_2$/Ti și $MnO_2+Co_3O_4$/Ti s-au obținut prin descompunerea termică a azotatului și a amestecului de azotați, de concentrație $1 \cdot 10^{-1}$ M și respectiv $0{,}5 \cdot 10^{-1}$ M (la raport molar 1 : 1), dispus în straturi succesive pe o peliculă intermediară de $RuO_2-TiO_2$, după o variantă a unui procedeu menționat în literatură [19, 20].

**Prezentarea și discutarea datelor experimentale**

Testarea caracteristicilor de polarizare a materialelor enumerate a auvt ca scop, pe de o parte analiza comparativă în scopul aprecierii tensiunilor pe celulă la folosirea ca anozi, iar pe de altă parte definirea posibilităților de utilizare pentru substanțe ușor oxidabile (la potențiale anodice scăzute) și greu oxidabile (la potențiale anodice ridicate), cît și a efectelor adsorbției poluanților urmăriți asupra modificărilor de polarizare, pentru cazul oxidării directe și indirecte.

În fig. 2 se redau curbele de polarizare anodică, obținute pentru electrozii de grafit (1), bioxid de plumb pe grafit (2), bioxid de plumb pe titan (3), $RuO_2-TiO_2$/Ti (4), $MnO_2$/Ti (5), $MnO_2-Co_3O_4$/Ti (6), în electrolit NaCl 10 g/l, $p$H = =7,2, iar în fig. 3, curbele de polarizare anodică, obținute pentru aceleași materiale de electrod, în electrolit de NaCl 7,25g/l și la $p$H=7,2.

După cum se observă, pentru un electrolit cu 10 g NaCl/l, curbele de polarizare, se situează la potențiale nu prea ridicate exceptînd anozii de bioxid de plumb, la care polarizarea este mult mai mare. Curba cu polarizabilitatea cea mai scăzută o prezintă anozii cu $RuO_2-TiO_2$/Ti. Pentru ceilalți anozi, curbele de polarizare sînt apropiate la potențiale anodice scăzute și se diferențiază la potențiale anodice mai mari. Este posibil ca ceilalți anozi, cu substrat de $RuO_2-TiO_2$ să aibă caracteristici de polarizare influențate de interferența structurală și a proprietăților electrocatalitice a tuturor oxizilor din peliculă. Pe anozii testați, la concentrație destul de scăzută de clorură, se descarcă $Cl_2$ și $O_2$ și din seria urmărită se cunoaște că anodul $RuO_2-TiO_2$/Ti are cea mai mare selectivitate pentru clor [12, 13]. Ponderea oxigenului în produșii anodici crește cu scăderea concentrației de clorură.

La concentrație și mai scăzută, de NaCl 7,25 g/l, pentru toți anozii, curbele de polarizare se deplazează spre potențiale mai pozitive, prezentînd o polarizabilitate mai ridicată, pe seama creșterii supratensiunii de descărcare a clorului. Scăderea concentrației de clorură, mărind ponderea descărcării de oxigen, evidențiază deci mai bine diferențierile între anozii testați prin prisma acestui de-al doilea proces. Anozii de bioxid de plumb manifestă cea mai mare supratensiune și în acest caz, pe cînd ceilalți anozi au caracteristici de polarizare care, la potențiale mari, sînt superioare pentru $MnO_2$/Ti, secondat de $RuO_2+TiO_2$/Ti, urmînd ca la creșterea potențialului anodic să apară noi diferențieri. Curba de polarizare a anodului de grafit ocupă o poziție intermediară între cele ale anozilor de bioxid de plumb și a celorlalte tipuri de anozi. Pe curbele de polarizare ale anozilor de grafit și $RuO_2+TiO_2$/Ti se manifestă limitări de curent și schimbări mai pronunțate de polarizare în jurul potențialelor de 1,5 și 1,6 V (ESC).

Din punct de vedere al aplicării unor asemenea anozi pentru oxidarea substanțelor organice, cei de bioxid de plumb se pretează pentru oxidarea substanțelor greu oxidabile, iar ceilalți anozi pentru oxidarea celor ușor oxidabile în măsură în care curba de polarizare este situată la potențiale tot mai puțin pozitive. Din punct de vedere al oxidării indirecte cu clor, ordinea performanțelor de oxidare ar trebui să scadă de la $RuO_2-TiO_2$/Ti la anozii de $PbO_2$, fiind dependentă de raportul $Cl_2/O_2$.

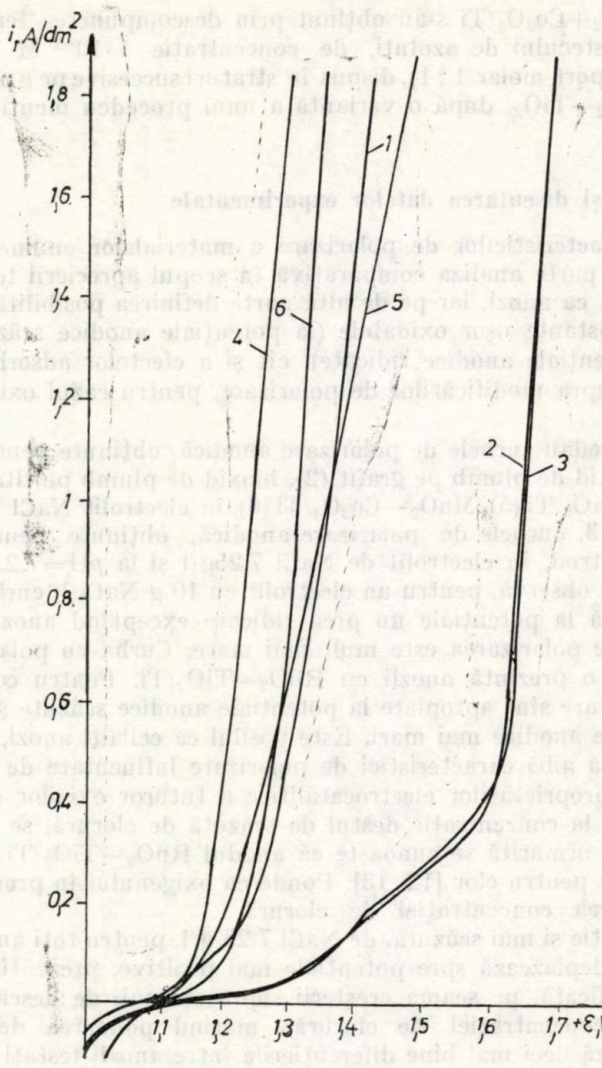



Fig. 2. Curbe de polarizare potențiodinamice :
1 — grafit; 2 — $PbO_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 5 — $MnO_2$/Ti; 6 — $MnO_2$—$Co_3O_4$/Ti.
Soluție : NaCl 7,25 g/l; pH 7,2 ; 23 °C.

Curbele de polarizare redate în fig. 4 se referă la apa reziduală, folosită în calitate de electrolit ca atare (nefiltrată). Notația curbelor de polarizare pentru cele 6 tipuri de anozi este identică cu cea de mai sus. Diferențierile mari care apar se prezintă astfel : curbele de polarizare pentru anozii de $PbO_2$/Ti și $PbO_2$/grafit se situează la potențialele cele mai pozitive, celelalte curbe fiind dispuse spre potențialele mai puțin pozitive, în ordinea grafit ; $RuO_2$—$TiO_2$/Ti, $MnO_2$/Ti, $MnO_2$—$Co_3O_4$/Ti. Compararea acestor curbe cu curbele de polarizare din fig. 2, la concentrație apropiată de clorură, arată că aceeași curenți (viteze globale) se ating la creșteri de polarizare, relativ mici în cazul anodului de $MnO_2$—$Co_3O_4$/Ti și pronunțate în cazul celorlalți anozi. Aceste creșteri de polarizare mari sînt un indiciu al adsorbției poluanților organici

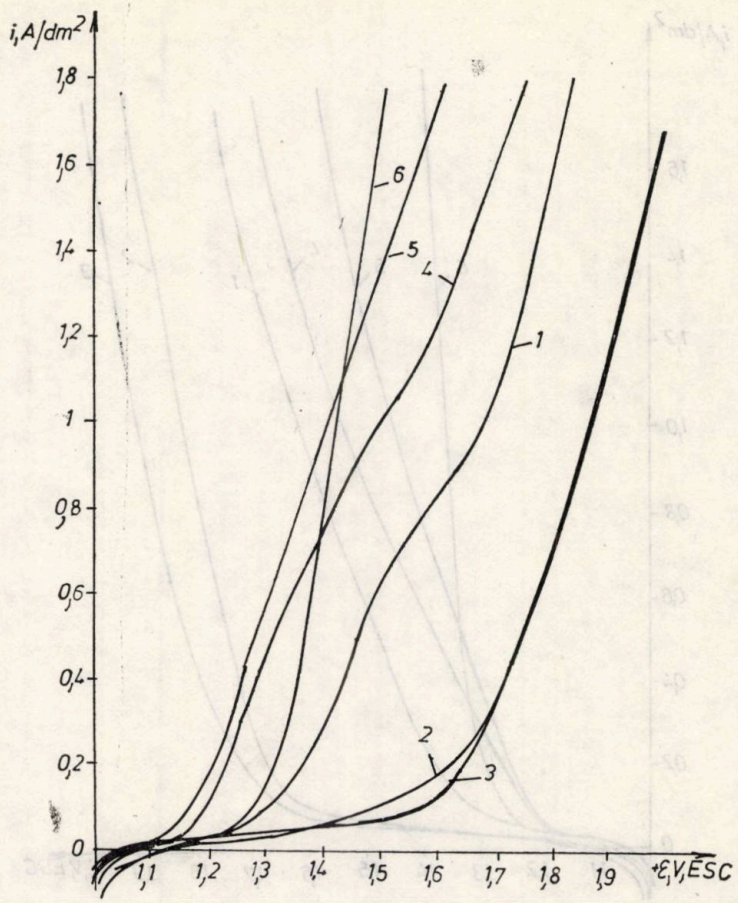



Fig. 3. Curbe de polarizare potențiodinamice: 1 — grafit; 2 — $PbO_2$/grafit; 3 — $Pb0/_2Ti$; 4 — $Ru0_2$—$TiO/_2Ti$; 5 — $MnO_2$/Ti; 6 — $MnO_2$—$Co_3O_4$/Ti. Soluție: NaCl 10 g/l, pH 7,2; 23 °C.

aflați în apa reziduală și a produșilor lor de oxidare pe anozi, legate și de p.s.n. al materialelor anodice [2, 21, 22]. Așa de ex. la $PbO_2$, pentru care din literatură [2] p.s.n. este 1,8 V (ENH) e de așteptat ca adsorbția maximă să aibă loc în jurul acestei valori. Pe de altă parte, din curbele de polarizare, se observă că procesele de descărcare de clor și oxigen sînt împinse în domeniul unor polarizări anodice mai mari.

Curbele de polarizare redate în fig. 5 se referă la apa reziduală pentru o diluare a impurificatorilor la 1/2 și arată pentru toți electrozii creșteri de polarizare dictate de scăderea conținutului de clorură. Aceasta poate sugera evoluția proceselor de epurare, deși în decursul epurării situația poate fi mai complexă deoarece au loc și alte modificări, ca de exemplu apariția unor noi specii reactanți și modificări de *p*H.

Pentru o „apă sintetică" cu 25 mg/l β naftol și 7,25 g/l NaCl s-au obținut curbele de polarizare redate în fig. 6. Se observă că și în acest caz desfășurarea proceselor pe anozii de bioxid de plumb are loc la potențialele cele mai pozitive, iar pentru ceilalți anozi ordinea decurgerii proceselor se modifică cu creșterea potențialului, cînd se manifestă o tendință de egalizare a vitezei proceselor

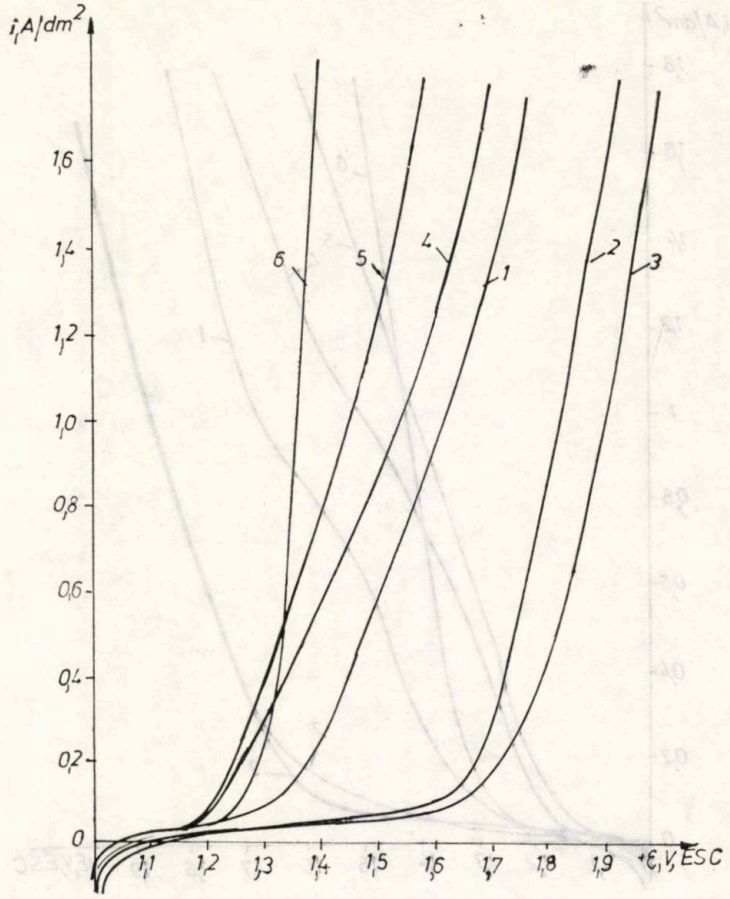



Fig. 4. Curbe de polarizare potențiodinamice : 1 — grafit; 2 — $PbO_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 5 — $MnO_2$/Ti; 6 — $MnO_2$—$Co_4O_3$/Ti. Soluție : apă reziduală de la sinteza pigmentului Ecarlat RN; pH 7,2; 23 °C.

pentru un același potențial ridicat, exceptînd anodul de $MnO_2$/Ti care prezintă caracteristici de polarizare superioare. Dispunerea curbelor de polarizare, comparativ cu fig. 3, indică situații diferențiate ale modificărilor de polarizare și probabil și ale efectectelor de adsorbție pe anozi. Astfel, modificările de polarizare sînt mai puțin semnificative la anozii de bioxid de plumb (cînd se sesizează chiar o depolarizare — curba 2), dar sînt pregnante (creșteri de polarizare) în cazul celorlalți anozi, pe întreg domeniul de potențial urmărit. În cazul anodului de grafit (curba 1) acest efect se atenuează cu creșterea potențialului, iar în jurul potențialului de 1,8 (ESC) viteza procesului global este apropiată de cea din cazul absenței β-naftolului.

În fig. 7 se redau curbele de polarizare, obținute pentru aceleași materiale anodice, într-o soluție sintetică cu 200 mg/l 3-nitro-4-amino toluen și 7,25 g/l NaCl. Pentru anozii de $MnO_2$/Ti și $MnO_2$+$CO_3O_4$/Ti (curbele 5 și 6) procesele decurg la potențialele cele mai scăzute, iar pe anozii de $PbO_2$ (curbele 2 și 3) la potențialele cele mai ridicate.

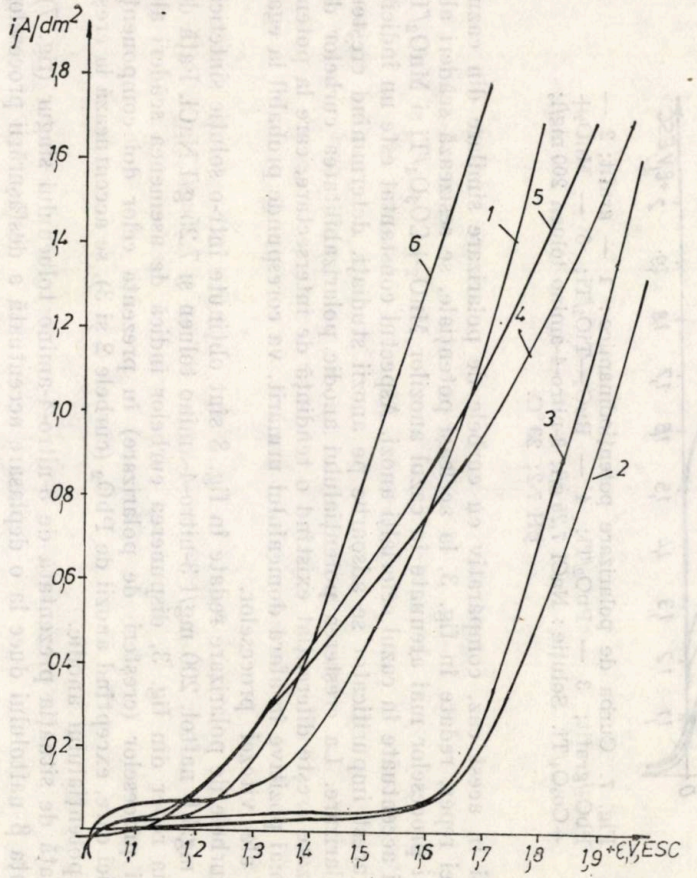



Fig. 5. Curbe de polarizare potenţiodinamice : 1 — grafit; 2 — $Pb0_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 5 — $MnO_2+Co_3O_4$/Ti. Soluţie : apă reziduală, diluţie 1/2; pH 7,2; 23 °C.

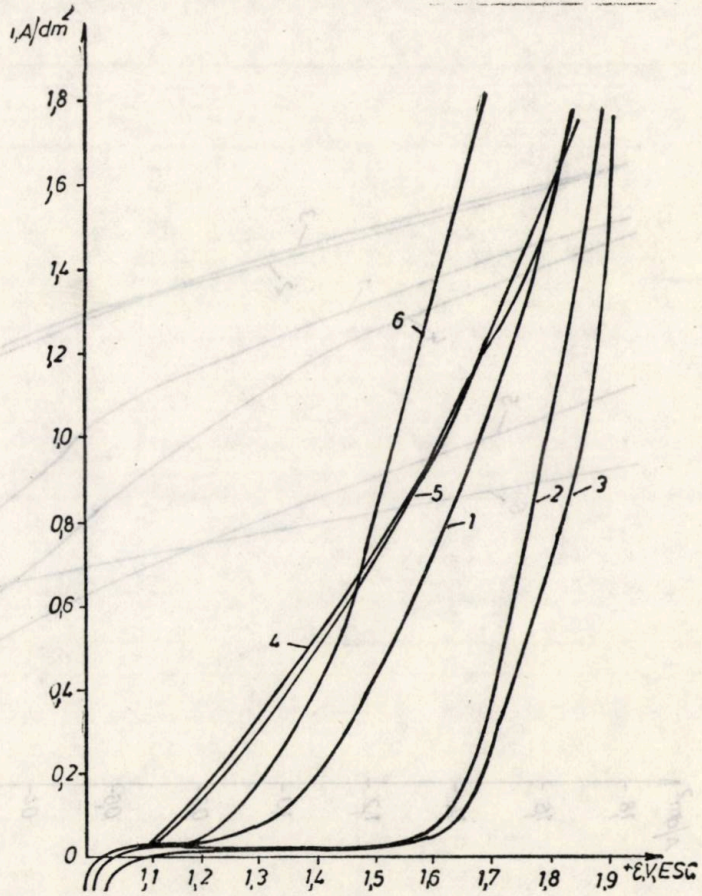



Fig. 6. Curbe de polarizare potenţiodinamice : 1 — grafit; 2 — $Pb0_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 5 — $MnO_2$/Ti; 6 — $MnO_2+Co_3O_4$/Ti. Soluţie : NaCl 7,25 g/l, β-naftol 25 ml/l; pH 7,2; 23 °C.

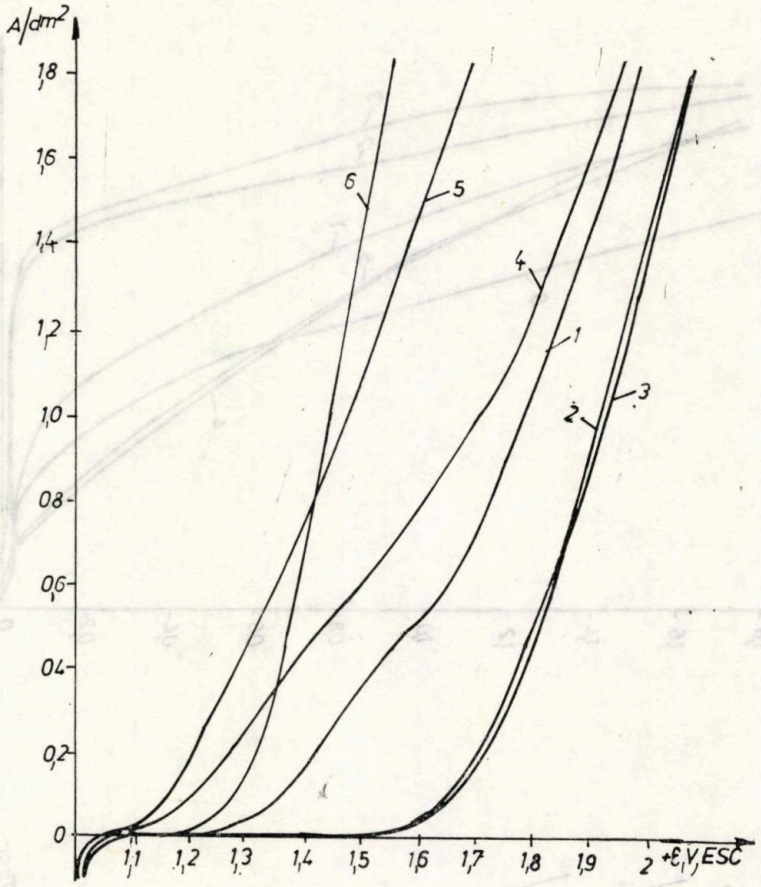



Fig. 7. Curba de polarizare potenţiodinamice : 1 — grafit; 2 — $PbO_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 6 — $MnO_2$+ +$Co_3O_4$/Ti. Soluţie : NaCl 7,25 g/l; 3-nitro-4-amino toluen 200 mg/l; pH 7,2; 23 °C.

Şi în acest caz, comparativ cu curbele de polarizare similare din cazul soluţiei reper, redate în fig. 3, la aceleaşi potenţiale, se sesizează scăderi ale vitezei proceselor mai atenuate în cazul anozilor $MnO_2$+$CO_3O_4$/Ti şi $MnO_2$/Ti şi mai accentuate în cazul celorlalţi anozi. Aspectul constantat este un indiciu că şi acest impurificator se adsoarbe pe anozii studiaţi, determinînd creşteri de polarizare. La creşterea potenţialului anodic polarizabilitatea curbelor de polarizare creşte diferenţiat existînd o tendinţă de intersectare, care la potenţiale mai pozitive în afara domeniului urmărit, va corespunde probabil la egalizări ale vitezei proceselor.

Curbele de polarizare redate în fig. 8 sînt obţinute într-o soluţie sintetică cu 25 mg/l β naftol, 200 mg/l 3-nitro-4-amino toluen şi 7,25 g/l NaCl. Faţă de situaţia reper din fig. 3, dispunerea curbelor indică de asemenea scăderi ale vitezei proceselor (creşteri de polarizare) în prezenţa celor doi componenţi organici care, exceptînd anozii de $PbO_2$ (curbele 2 şi 3), se accentuează la creşterea potenţialului anodic.

Faţă de situaţia prezentată de 3-nitro-4-amino toluenului singur (fig. 7), prezenţa β naftolului duce la o deplasare accentuată a desfăşurării proceselor

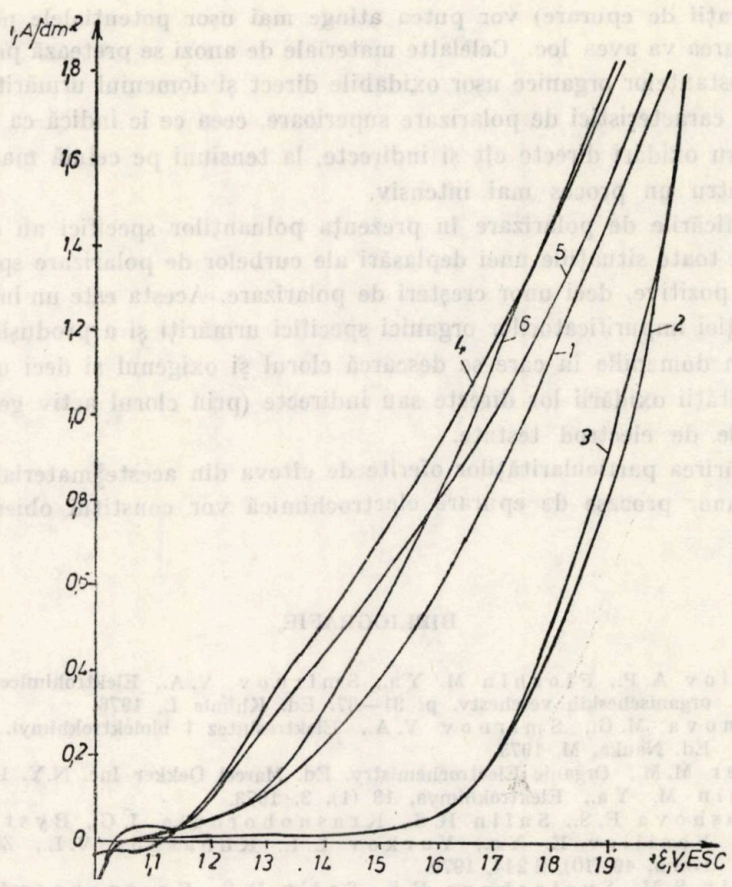



Fig. 8. Curba de polarizare potențiodinamice : 1 — grafit; 2 — $PbO_2$/grafit; 3 — $PbO_2$/Ti; 4 — $RuO_2$—$TiO_2$/Ti; 6 — $MnO_2$+ +$Co_3O_4$/Ti. Soluție : NaCl 7,25 g/l; naftol 25 mg/l+3-nitro-4-amino toluen 200 mg/l ; pH 7,2; 23 °C.

spre potențiale mai pozitive pentru anozii $MnO_2$/Ti și $MnO_2$+$CO_3O_4$/Ti (curbele 5, 6). Pentru anozii de $RuO_2$+$TiO_2$/Ti, la potențiale mai scăzute se manifestă o ușoară depolarizare, cauzată probabil de oxidarea directă a β naftolului, iar în cazul anozilor de grafit și bioxid de plumb nu se sesizează diferențieri mari.

Față de situația oferită de cazul β naftolului singur (fig. 6) prezența 3-nitro-4-amino toluenului, duce la o creștere a vitezei decurgerii proceselor în domeniul potențialelor mai scăzute, probabil tot pe seama unei oxidări directe, pe anozii $RuO_2$—$TiO_2$/Ti (curbele 4). În cazul celorlalți anozi se manifestă în general efecte de deplasare a proceselor spre potențiale mai pozitive, adică o frînare a proceselor majore, descărcarea de clor și oxigen.

Testările de polarizare, efectuate în soluții diluate de clorură și în ape cu poluanți specifici din industria coloranților și conținut de clorură, au arătat că în principiu materialele de electrozi elaborate pot fi folosite ca anozi pentru epurarea electrochimică.

Grafitul și bioxidul de plumb, pe care clorul și oxigenul prezintă supratensiuni mai mari, se pretează principial pentru oxidarea directă a substanțelor mai greu oxidabile, deoarece în condiții galvanostatice (cazul concret al

unei operații de epurare) vor putea atinge mai ușor potențialele pozitive la care oxidarea va avea loc. Celelalte materiale de anozi se pretează pentru oxidarea substanțelor organice ușor oxidabile direct și domeniul urmărit prezintă de regulă caracteristici de polarizare superioare, ceea ce le indică ca potrivite atît pentru oxidări directe cît și indirecte, la tensiuni pe celulă mai scăzute, chiar pentru un proces mai intensiv.

Modificările de polarizare în prezența poluanților specifici au corespuns practic în toate situațiile unei deplasări ale curbelor de polarizare spre potențiale mai pozitive, deci unor creșteri de polarizare. Acesta este un indiciu cert al adsorbției impurificatorilor organici specifici urmăriți și a produșilor lor de oxidare în domeniile în care se descarcă clorul și oxigenul și deci un indiciu al posibilității oxidării lor directe sau indirecte (prin clorul activ generat) cu materialele de electrod testate.

Urmărirea particularităților oferite de cîteva din aceste materiale la conducerea unor procese de epurare electrochimică vor constitui obiectul altor lucrări.

BIBLIOGRAFIE


1. Tomilov A.P., Fioshin M. Ya., Smirnov V.A., Elektrohimiceskyi sintez organischeskih veschestv. p. 31—37, Ed. Khimia L, 1976.
2. Smirnova M.G., Smirnov V.A., Elektrosintez i biolektrokhimyi, p. 7—20, Ed. Nauka, M, 1975.
3. Baizer M.M., Organic Electrochemistry, Ed. Marcel Dekker Inc. N.Y. 1973.
4. Fioshin M. Ya., Elektrokhimya, 13 (1), 3, 1973.
5. Svetashova E.S., Safin R.S., Krasnoborod'ko I.G., Bystrov V.I. Vasiliev E. Ya., Yurkov L.I., Kubashov V.L., Zhur. Prikl. Khim, 49 (10), 2 244, 1979.
6. Shifrin S.M., Svetashova E.S., Safin R.S., Krasnoborod'ko I.G., Bîstrov V.I., Konovalov M.B., Zhur. Prikl. Khim. 52 (3), 597, 1979.
7. Shifrin S.M., Kokhanov G.N. Krasnoborod'ko I.G., Safin R.S., Svetashova E.S., Pat. U.R.S.S. 566, 776, 1977.
8. Kuhn A.T., Elektrochemistry of Cleaner Enviroments, p. 98—129, Ed. J. O' M. Bockris, Plenum Press, N. Y—L, 1972.
9. Dedushenko N.I., Egorov P.A., Korchaghin L.V., Rashkevich I. Ya., Ukr. Khim. Zhur, 34 (10), 1069, 1968.
10. Lurie Yu. Yu, Jalnerius I. Yu., Belevtseva V.S., Trudy A.N. Litovsk. SSR, 52 (1), 11, 1968.
11. Endiushkin P.N., Delezenkin S.V., Diumaev K.M., Ulitrivano va M.A., Zhur. Prikl. Khimii, 52 (3), 597, 1979.
12. Yakimenko L.M., Elektrodnyie materialy v pikladnoi elektrokhimyi, Ed. Khimia, M, 1977.
13. Kolotyrkin Ya. M., Losev V.V., Shub D.M., Roghinskayia Yu. E., Elektrokhimyia (15) (3), 291, 1979
14. Miles M.H., Huang Y.H., J. Electrochem. Soc., 125 (12), 1931, 1978.
15. Narasimhan R.C., Sundarajan S., Udupa H.V.K., Bull. de L'Acad. Pol. Sci. Serie, Schi. Chim. 13 (9), 619, 1976.
16. Djafarov Z.A., Elektroosajdenie, svoistva i primenenenie dvuokisi svintsa Baku, 1967.
17. Radovan C., Brevet R.S.R., 77.877/1981.
18. Fukuda K., Iwakura C.I., Tamura H., Elektrochimica Acta, 23, 613, 1978.
19. Iwakura C., Fukuda K., Tamura H., Electrochimica Acta, 21, 501, 1976.
20. Morita M., Iwakura C., Tamura H., Electrochimica Acta, 23, 331, 1978.
21. Mirkind L.A., Alibertinskyi, Elektrokhimyia, 14 (1), 124, 1980
22. Antropov L., Electrochimie Theorique, p. 523—549, Ed. Mir, M, 1979.

# POLARIZATION CHARACTERISTICS TESTING OF SOME MATERIALS FOR USE AS ANODES TO THE ELECTROCHEMICAL WASTEWATERS PURIFICATION


## SUMMARY

Comparative testing of anodic polarization characteristics of some electrode materials like : graphite $PbO_2$/graphite, $PbO_2$/Ti, $RuO_2-TiO_2$/Ti, $MnO_2$/Ti, $MnO_2-CO_3O_4$/Ti, in chloride dilute solutions and in true and synthetic wastewaters with chloride content and residual products from dyestuffs industry has been performed in this work. It was established that these materials are adequate for use anodes in electrochemical purification processes.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# INSTALAŢIE DE DOZARE A DEBITELOR MICI DE LICHIDE

DE

DELIA PERJU, T. TODINCA

*Primită la redacţie: 14.02.81*

In cadrul acestei lucrări, s-a proiectat şi realizat o instalaţie de laborator pentru stabilizarea şi dozarea debitelor mici de lichide. În cazul vehiculării lichidelor din vase cu scurgere liberă, caz frecvent întîlnit în industria chimică, stabilizarea se poate realiza şi prin menţinerea constantă a căderii de presiune sub care se face scurgerea lichidului, iar măsurarea, prin determinarea debitului de gaz ce dislocuieşte lichidul scurs din vas în unitatea de timp.

## 1. Structura şi elementele componente ale sistemului de dozare

Schema de principiu a sistemului de măsurare şi dozare este redată în fig. 1. Pentru menţinerea constantă a căderii de presiune sub care se face scurgerea lichidului, se utilizează vasul Mariotte V. Pe conducta de evacuare a lichidului se găseşte ventilul de reglare V.R., ventil acţionat de aer comprimat de joasă suprapresiune. Gradul de deschidere al ventilului de reglare este comandat cu ajutorul elementului de prescriere pneumatic E.P. Presiunea de alimentare a elementului de prescriere ($P_a$=3 000 N/m$^2$) se măsoară la manometrul $M_1$ iar presiunea de comandă ce acţionează asupra ventilului de reglare V.R., la manometrul $M_2$.

Vasul Mariotte este prevăzut cu o conductă prin care se face alimentarea cu lichid (pe această conductă se află clema $c_2$). La partea superioară, vasul este prevăzut cu o conductă de aerisire (pe ea se găseşte clema $c_1$) şi de asemenea cu încă o conductă prin care se face aspirarea aerului care dislocuieşte volumul de lichid ce se scurge din vas. Pe această conductă se găseşte rezistenţa pneumatică $R$ (tub capilar), cu ajutorul căreia se măsoară debitul de gaz ; capătul conductei se termină cu un tub de barbotare ce pătrunde în vas pînă la cota $H_0$ printr-un orificiu de la partea superioară a vasului.

Căderea de presiune pe rezistenţa $R$ se măsoară la manometrul diferenţial $M_d$. Tubul $T$ cu $CaCl_2$ serveşte la reţinerea vaporilor de apă din gazul aspirat.

Elementul de prescriere E.P. şi ventilul de reglare V.R. sînt elemente de reglare pneumatice de joasă suprapresiune ce lucrează în domeniul 500—2 500 N/m$^2$ (alimentare 3 000 N/m$^2$) [1], [2].

În condiţiile curgerii laminare, la căderi de presiune mici în comparaţie cu presiunea absolută din tub şi la valori ale raportului dintre lungimea şi diametrul tubului mai mari de 1 000, comportarea rezistenţei pneumatice (tubului capilar) $R$ poate fi exprimată prin următoarea relaţie [3] :

$$\Delta p = R \cdot q_m \qquad (1)$$

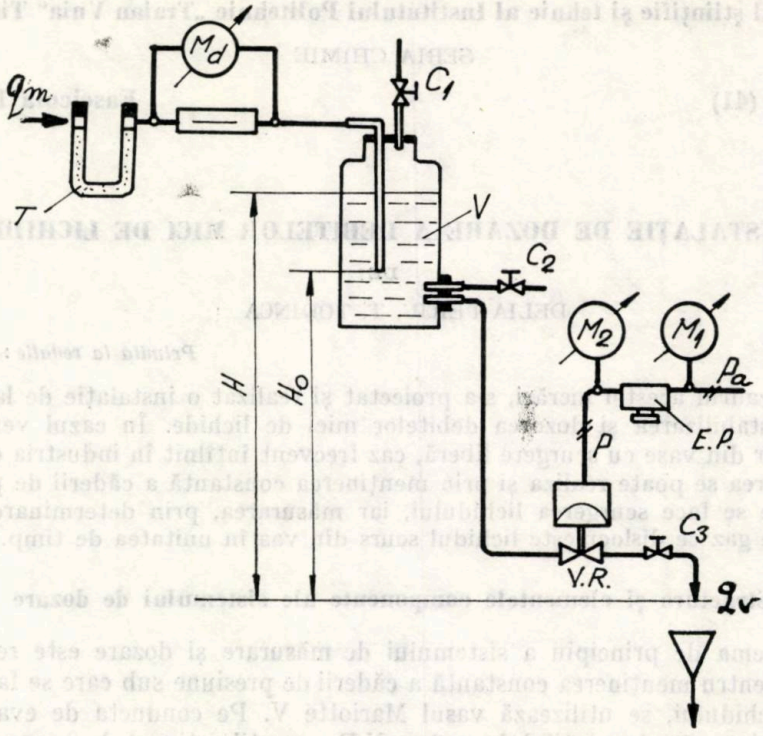



Fig. 1. Schema instalației de dozare.

Expresia rezistenței pneumatice $R$, dedusă din legea lui Hagen-Poisseuille, este următoarea [3]:

$$R = \frac{128\eta \cdot L \cdot R_g \cdot T}{\pi \cdot d^4 \cdot P_n \cdot \mu}. \qquad (2)$$

Măsurarea debitului de lichid se bazează pe proporționalitatea care există între debitul volumic de lichid ce se scurge din vas $q_v$ și debitul masic $q_m$ de aer ce se aspiră în vas [2]:

$$q_v = \frac{P_0 \cdot T}{\rho_0 \cdot T_0 \left[P_b - (\Delta P + P_s + H - H_0)\right]} \cdot q_m \qquad (3)$$

în care: $\rho_0$ — densitatea aerului în condiții normale (1,293 kg/m³);
$P_0$ — $1{,}01325 \cdot 10^5$ N/m² (760 mm Hg);
$T_0$ = 273 °K;
$P_b$ — presiunea barometrică (N/m²);
$\Delta P$ — căderea de presiune pe tubul capilar (N/m²);
$P_s$ — presiunea de saturație a lichidului la temperatura de lucru (N/m²);
$H$ — presiunea generată de nivelul lichidului din vas (N/m²);
$H_0$ — presiunea generată de nivelul lichidului la cota punctului de barbotare (N/m²). Coloanele de lichid $H$ și $H_0$ se iau față de același punct de referință;
$q_v$ — debitul volumic de lichid (m³/s);
$q_m$ — debitul masic de aer (kg/s).

Combinînd relaţiile (1), (2) şi (3) şi ţinînd cont că $P_m = P_b - \frac{\Delta P}{2}$, se obţine:

$$\Delta P = \frac{128 \cdot L \cdot R_g \cdot \rho_0 \cdot T_0 \cdot \eta \, [P_b - (\Delta P + P_s + H - H_0)]}{\pi d^4 \cdot \mu \cdot P_0 \left(P_b - \frac{\Delta P}{2}\right)} q_v. \qquad (4)$$

Se constată că factorul de proporţionalitate dintre $\Delta P$ şi $q_v$ depinde de temperatura de lucru (prin $\eta$ şi $P_s$), de presiunea barometrică ($P_b$, $P_m$), de căderea de presiune pe tubul capilar ($\Delta P$) şi de cota lichidului peste cota punctului de barbotare a gazului în momentul determinării ($H - H_0$). Pentru acelaşi debit $q_v$ de lichid, odată cu scurgerea lichidului din vas, debitul $q_m$ de gaz creşte puţin ca urmare a micşorării vidului, micşorare datorată scăderii cotei lichidului.

Expresia (4) se poate scrie în forma:

$$\Delta P = K' \cdot q_v \qquad (5)$$

Odată determinată experimental valoarea factorului $K'$ lucrînd cu aceeaşi instalaţie în alte condiţii decît cele iniţiale, din relaţia (4) se obţine:

$$K'_2 = K'_1 \frac{\left(P_{b1} - \frac{\Delta P_1}{2}\right) \cdot \eta_2 [P_{b2} - (\Delta P_2 + P_{s2} + H_2 - H_0)]}{\left(P_{b2} - \frac{\Delta P_2}{2}\right) \cdot \eta_1 [P_{b1} - (\Delta P_1 + P_{s1} + H_1 - H_0)]} \cdot \qquad (6)$$

Indicele 1 a fost ataşat valorilor iniţiale ale mărimilor din relaţia (6), iar indicele 2 valorilor acestor mărimi în condiţiile noii determinări.

## 2. Etalonarea instalaţiei de dozare

Operaţia de etalonare a constat în trasarea experimentală a caracteristicii $\Delta P = f(q_v)$. În cadrul determinărilor experimentale s-a urmărit de asemenea constanţa în timp a debitului volumic de apă, precum şi trasarea caracteristicii statice a ventilului de reglare în condiţiile amplasării vasului la diverse înălţimi faţă de punctul de scurgere a lichidului din vas.

Caracteristica de etalonare a fost obţinută în condiţiile utilizării unui ventil de reglare cu un domeniu de debit cuprins între 0 şi 2 $cm^3/s$, a unui vas Mariotte cu o capacitate de 2 $dm^3$ şi o înălţime de 0,25 m şi a unui tub capilar în calitate de rezistenţă laminară cu rezistenţa pneumatică faţă de aer $R = 830$ MPl [4]. Lichidul vehiculat prin instalaţie a fost apa.

Determinările experimentale au fost efectuate stabilind cu ventilul de reglare diverse debite de apă (prin modificarea presiunii generate de elementul de prescriere) a căror valoare a fost determinată colectînd un volum V de lichid şi cronometrînd durata colectării.

Rezultatele determinărilor experimentale, efectuate la două înălţimi ale lichidului în vasul Mariotte, sînt prezentate în figura 2.

Coeficientul $K'$ se obţine din coeficientul $K$ pe baza relaţiei:

$$K' = \frac{1}{K}. \qquad (7)$$

Nu s-au constatat variaţii semnificative ale coeficientului $K$ în funcţie de cota lichidului în vas pentru acelaşi debit $q_v$. Dealtfel, calculînd pe baza relaţiei (6) valorile coeficientului $K$ la două cote ce diferă de nivelul mediu al

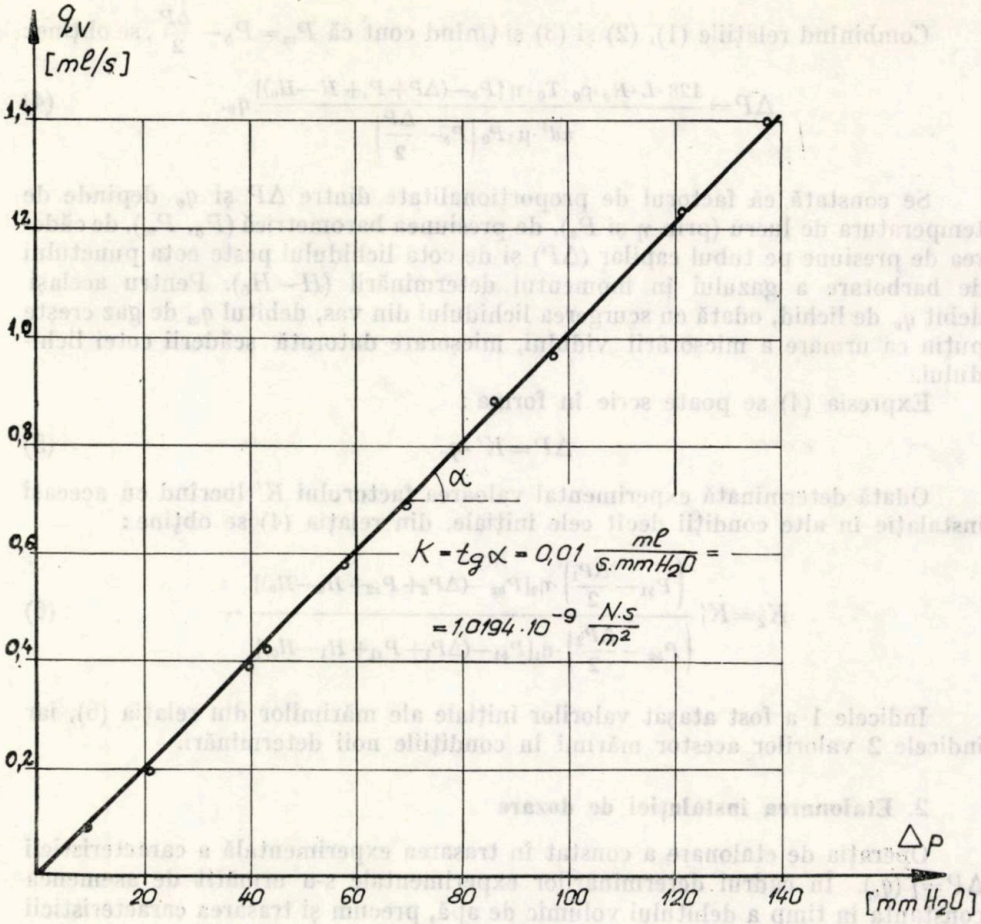



Fig. 2. Caracteristica statică. Dependența căderii de presiune Δp de debitul volumic de lichid $q_v$.

lichidului în vas cu o valoare de 0,1 m se obține o variație a acestui coeficient de ±0,7%, sub limita preciziei cerute unei astfel de instalații.

Caracteristica statică a ventilului de reglare a fost determinată la două valori ale cotei punctului de barbotare $H_0$ față de cota punctului de evacuare a lichidului.

După cum se vede din figura 3, alura celor două curbe este asemănătoare, porțiunea liniară a curbelor micșorîndu-se odată cu micșorarea cotei $H_0$.

### 3. Performanțele instalației

Performanțele instalației trebuiesc privite atît sub aspectul constanței în timp și a reproductibilității debitului, cît și sub aspectul comportării dinamice a sistemului.

În tabelul 1 sînt prezentate cîteva din determinările experimentale efectuate în vederea verificării constanței în timp a debitului.

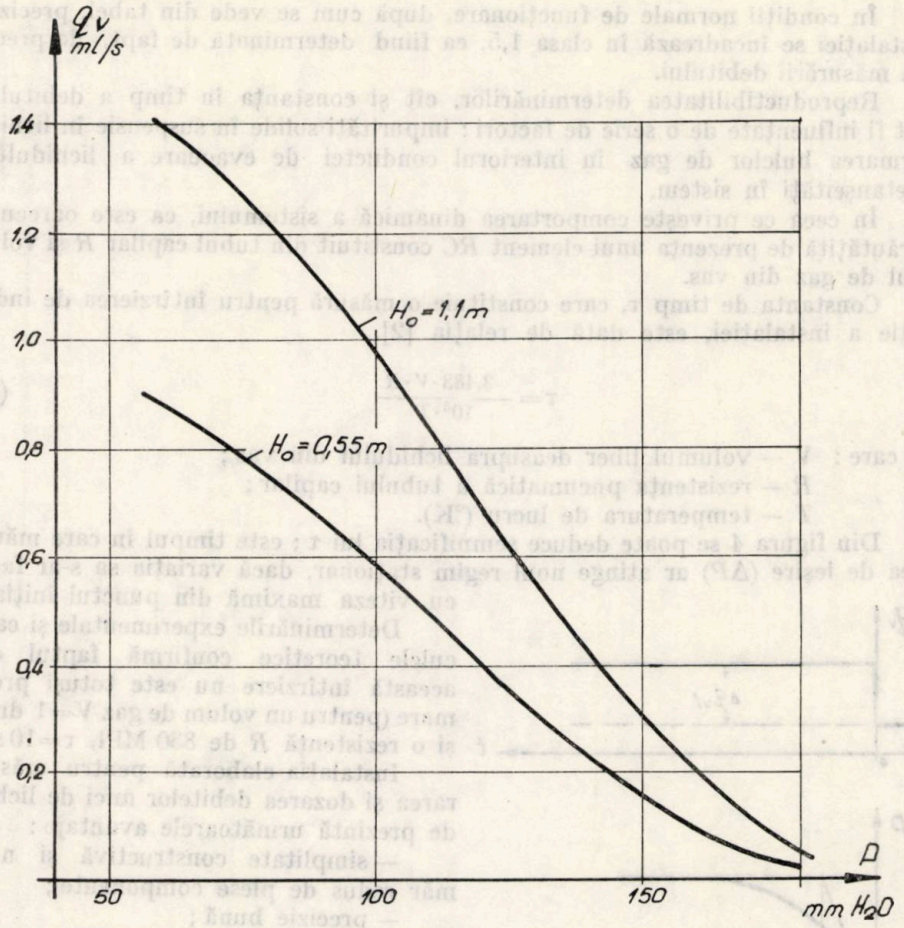



Fig. 3. Caracteristica statică a ventilului de reglare la două valori a înălțimii $H_0$ a punctului de barbotare.

*Tabelul 1*

| | Timp, minute | | | | | | Debit mediu | % abatere maximă |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | | |
| Debit $cm^3/s$ | 0,877 | 0,872 | 0,890 | 0,884 | | | 0,880 | 1,04 |
| | 0,606 | 0,612 | 0,602 | 0,601 | 0,605 | 0,606 | 0,6054 | 1 |
| | 0,425 | 0,423 | 0,412 | 0,416 | 0,419 | | 0,419 | 1,4 |
| | 0,202 | 0,199 | 0,196 | 0,197 | 0,199 | | 0,198 | 1,5 |
| | 0,045 | 0,044 | 0,044 | 0,045 | 0,044 | | 0,0444 | 1,3 |

În condiții normale de funcționare, după cum se vede din tabel, precizia instalației se încadrează în clasa 1,5, ea fiind determinată de fapt, de precizia măsurării debitului.

Reproductibilitatea determinărilor, cît și constanța în timp a debitului pot fi influențate de o serie de factori : impurități solide în suspensie în lichid, formarea bulelor de gaz în interiorul conductei de evacuare a lichidului, neetanșeități în sistem.

În ceea ce privește comportarea dinamică a sistemului, ea este oarecum înrăutățită de prezența unui element $RC$ constituit din tubul capilar $R$ și volumul de gaz din vas.

Constanta de timp $\tau$, care constituie o măsură pentru întîrzierea de indicație a instalației, este dată de relația [2].

$$\tau = \frac{3{,}483 \cdot V \cdot R}{10^3 \cdot T} \tag{8}$$

în care : $V$ — volumul liber deasupra lichidului din vas ;
$R$ — rezistența pneumatică a tubului capilar ;
$T$ — temperatura de lucru (°K).

Din figura 4 se poate deduce semnificația lui $\tau$ ; este timpul în care mărimea de ieșire ($\Delta P$) ar atinge noul regim staționar, dacă variația sa s-ar face cu viteza maximă din punctul inițial.

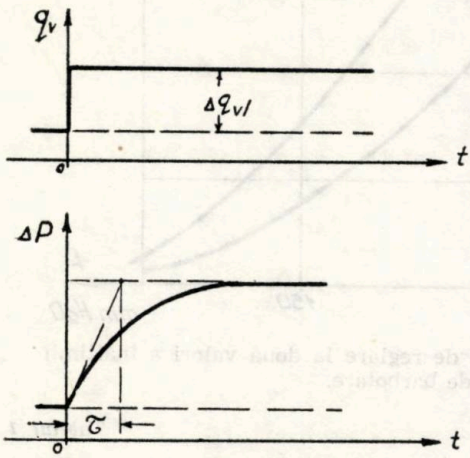



Fig. 4. Răspunsul la semnal treaptă al instalației.

Determinările experimentale și calculele teoretice confirmă faptul că această întîrziere nu este totuși prea mare (pentru un volum de gaz $V=1$ dm$^3$ și o rezistență $R$ de 830 MPl, $\tau=10$ s).

Instalația elaborată pentru măsurarea și dozarea debitelor mici de lichide prezintă următoarele avantaje :

— simplitate constructivă și număr redus de piese componente ;

— precizie bună ;

— procedeul nu este afectat de corozivitatea lichidului ;

— nu este necesar un lichid manometric special pentru măsurarea căderii de presiune pe tubul capilar ;

— adaptare ușoară, prin simplu calcul, pentru alte condiții.

## BIBLIOGRAFIE


1. Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca: „Instalație de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze", în curs de publicare în Bul. Șt. și Tehnic IPTVT, seria chimie.
2. Delia Perju: „Analiza automată continuă a amestecurilor de gaze bazată pe deosebirea componentelor în privința căldurilor molare și vircozității dinamice" teză de doctorat, 1977, I.P. Iași.
3. L. A. Zalmanzon „Elemente de ștrangulare ale aparatelor pneumatice de control și reglare", Ed. „Acad. U.R.S.S.", Moscova 1961, p. 25.
4. R. Minges, A. Deaky, Delia Perju: „Messen, Steuern, Regeln" 12, 1969, nr. 7, p. 268—269.

# EQUIPMENT FOR THE MEASUREMENT AND STABILIZATION OF SMALL LIQUID FLOW CAPACITIES


## SUMMARY

The paper presents a laboratory equipment for the stabilization and measuring of small liquid flow capacities projected and built by the authors. The stabilization is realized through the constant maintainment of the pressure drop under which the flowing of the liquid is taking place, and the measurement through the determination of the gas flow which displaces the out flown liquid in the time unit.

The performances of the built equipment are presented.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# CINETICA REACŢIEI DE FORMARE ŞI HIDROLIZA STEARATULUI DE BUTIL ÎN PREZENŢA UNOR CATALIZATORI AMFOTERI

DE

MARIA PORAICU, ECATERINA MERCA, CORNELIA PĂCURARIU ŞI P. TRIBUNESCU

*Primită la redacţie*: 5.11.81

Importanţa esterilor plastifianţi a crescut considerabil în ultimii ani, problemele legate de îmbunătăţirea tehnologiilor de obţinere a acestora constituind subiectul a numeroase articole şi brevete (1—9). Una din problemele mult discutate este aceea a utilizării unor catalizatori care să confere produşilor calităţi superioare cu evitarea concomitentă a unor faze de purificare şi neutralizare necesare în cazul utilizării catalizatorilor acizi. În acord cu cele menţionate, sînt citaţi ca şi catalizatori de esterificare o serie de compuşi ai titanului (1, 2, 8), acetaţi (2, 3, 5, 10, 11), oxizi ai unor metale şi schimbători de ioni (4, 6, 12, 13).

Lucrarea de faţă se înscrie pe linia preocupărilor noastre privind unele contribuţii la perfecţionarea tehnologiilor de obţinere a plastifianţilor şi îşi propune ca obiect stabilirea parametrilor cinetici ai procesului de esterificare a acidului stearic cu n-butanol, utilizînd acetatul de calciu şi respectiv acetatul de zinc drept catalizatori.

Reacţia de formare a esterului stearic din acid stearic şi n-butanol este o reacţie reversibilă de ordinul II, viteza reacţiei depinzînd de concentraţia ambilor reactanţi şi se exprimă prin ecuaţia:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)(b-x) - k_2 x^2 \qquad (1)$$

unde $a$ şi $b$ reprezintă concentraţiile iniţiale ale acidului respectiv alcoolului iar $x$ concentraţia esterului la timpul $t \cdot k_1$ şi $k_2$ sînt constantele de viteză ale procesului de esterificare şi respectiv hidroliză. Dacă reactanţii se iau în concentraţii egale ($a=b$), expresia vitezei de reacţie devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^2 - k_2 x^2 \qquad (2)$$

sau în formă integrată:

$$\frac{x_e}{2a(a-x_e)} \ln \frac{x(a-2x_e) + ax_e}{a(x_e-x)} = k_1 t. \qquad (3)$$

Ecuaţia (3) permite calculul constantei de viteză $k_1$ corespunzătoare procesului de esterificare dacă se cunoaşte concentraţia esterului la echilibru — $x_e$ — şi respectiv concentraţiile $x$ la diferite intervale de timp.

Constanta $k_2$ a reacției de hidroliză se calculează pe baza relației stabilită pentru condiția de echilibru :

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{x_e}{(a-x_e)^2} \qquad (4)$$

în care $K$ reprezintă constanta termodinamică de echilibru a procesului, iar $x_e$ are aceeași semnificație ca și în ecuația (3).

**Partea experimentală**

Pentru determinarea parametrilor cinetici experimentările s-au efectuat în sistem închis (fără eliminarea apei) cînd reacția tinde spre starea de echilibru. S-a urmărit verificarea ordinului de reacție alături de influența temperaturii și a concentrației catalizatorului asupra vitezei de reacție.

Cei doi reactanți s-au luat în raport molar unitar iar catalizatorii folosiți au avut concentrațiile : 1%, 2,5% și 5% moli față de acidul stearic (AS). Temperaturile de lucru au fost menținute constante la 160°, 170° și 180 °C. În aceste condiții cei doi catalizatori se găseau dizolvați în masa de reacție fapt care permite tratarea cinetică a procesului, considerîndu-l omogen. Deoarece temperatura de lucru se găsea deasupra temperaturii de fierbere a alcoolului, pentru fiecare determinare vasele de reacție conținînd acidul stearic, n-butanolul și catalizatorul s-au introdus în dispozitive etanș, confecționate din oțel inoxidabil. Acestea s-au introdus în baie de ulei siliconic termostatată și s-au scos la diferite intervale de timp pentru analiză.

Gradul de avansare al reacției s-a urmărit prin titrarea acidității cu soluție alcoolică de NaOH 0,1 n după ce în prealabil probele s-au răcit la gheață și dizolvat în amestec alcool-benzen de asemenea răcit.

**Rezultate și discuții**

Pe baza datelor experimentale obținute s-au reprezentat curbele cinetice $(a-x)/a = f(t)$ la cele trei temperaturi și concentrațiile de lucru ale celor doi catalizatori. În figura (1) sînt redate spre exemplificare aceste curbe pentru temperatura de 180 °C și cele trei concentrații ale acetatului de calciu utilizat drept catalizator.

Din figură se poate vedea influența concentrației catalizatorului asupra scăderii relative a concentrației acidului stearic respectiv a conversiei în timp.

Pentru calculul constantei de viteză datele experimentale s-au introdus în ecuația (3) care s-a reprezentat grafic (Expresia de sub logaritm s-a notat cu B). S-au obținut drepte din a căror pantă s-au calculat constantele de viteză $k_1$ ale procesului de esterificare.

În figura (2) se redau spre exemplificare aceste reprezentări pentru două temperaturi extreme la utilizarea acetatului de zinc 1% și respectiv 5% drept catalizator.

Coeficienții de corelare 0,998 obținuți confirmă ordinul II admis al reacției.

Constantele de viteză calculate, pentru cei doi catalizatori sînt redate în tabela I.

Din datele tabelei I reiese că cei doi acetați utilizați prezintă în procesul de esterificare o activitate catalitică comparabilă, activitate care crește constant cu ridicarea temperaturii.

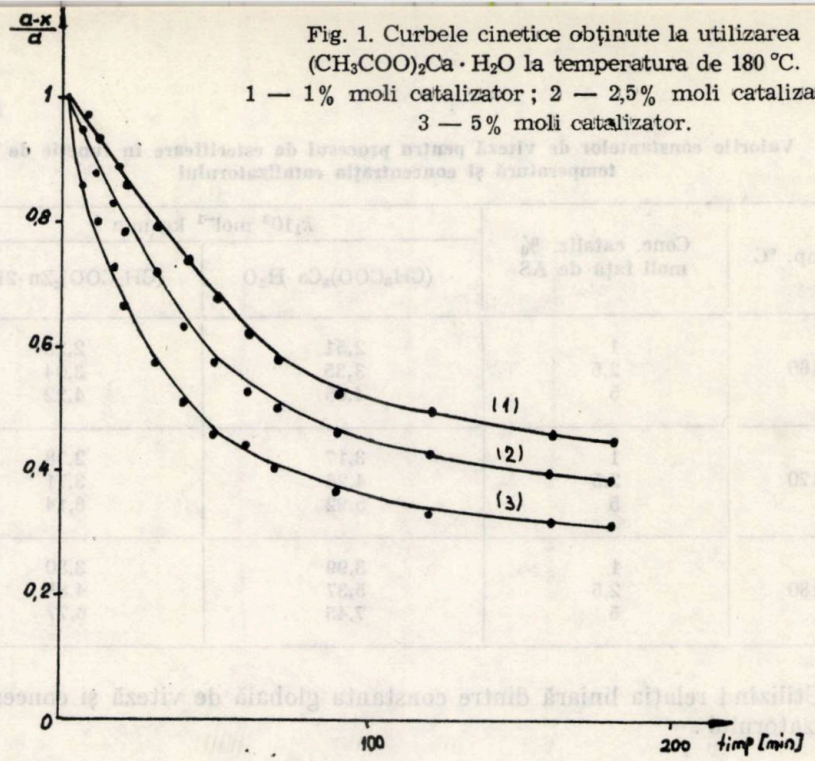



Fig. 1. Curbele cinetice obținute la utilizarea $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ la temperatura de 180 °C.
1 — 1% moli catalizator; 2 — 2,5% moli catalizator; 3 — 5% moli catalizator.

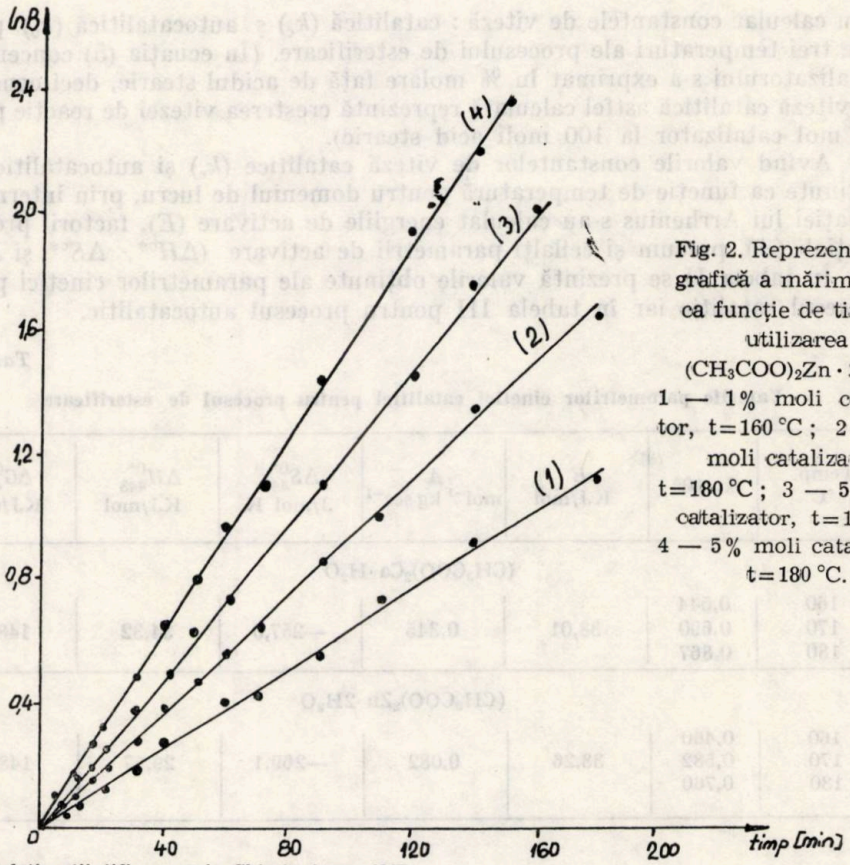



Fig. 2. Reprezentarea grafică a mărimii lnB ca funcție de timp la utilizarea $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$.
1 — 1% moli catalizator, t=160 °C; 2 — 1% moli catalizator, t=180 °C; 3 — 5% moli catalizator, t=160 °C; 4 — 5% moli catalizator, t=180 °C.

*Tabela I*

**Valorile constantelor de viteză pentru procesul de esterificare în funcție de temperatură și concentrația catalizatorului**

| Temp. °C | Conc. cataliz. % moli față de AS | $k_1 10^3$ mol$^{-1}$ kg min$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|
| | | $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ | $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ |
| 160 | 1 | 2,51 | 2,28 |
| | 2,5 | 3,35 | 3,04 |
| | 5 | 4,65 | 4,22 |
| 170 | 1 | 3,17 | 2,78 |
| | 2,5 | 4,26 | 3,71 |
| | 5 | 5,92 | 6,14 |
| 180 | 1 | 3,99 | 3,80 |
| | 2,5 | 5,37 | 4,88 |
| | 5 | 7,45 | 6,77 |

Utilizînd relația liniară dintre constanta globală de viteză și concentrația catalizatorului :

$$k_1 = k_0 + k_c C \tag{5}$$

s-au calculat constantele de viteză : catalitică ($k_c$) și autocatalitică ($k_0$), pentru cele trei temperaturi ale procesului de esterificare. (În ecuația (5) concentrația catalizatorului s-a exprimat în % molare față de acidul stearic, deci constanta de viteză catalitică astfel calculată reprezintă creșterea vitezei de reacție pentru un mol catalizator la 100 moli acid stearic).

Avînd valorile constantelor de viteză catalitice ($k_c$) și autocatalitice ($k_0$) obținute ca funcție de temperatură pentru domeniul de lucru, prin intermediul ecuației lui Arrhenius s-au calculat energiile de activare ($E$), factorii preexponențiali ($A$), precum și ceilalți parametrii de activare ($\Delta H^{0*}$, $\Delta S^{0*}$ și $\Delta G^{0*}$). În tabela II se prezintă valorile obținute ale parametrilor cinetici pentru procesul catalitic iar în tabela III pentru procesul autocatalitic.

*Tabela II*

**Valorile parametrilor cinetici catalitici pentru procesul de esterificare**

| Temp. °C | $k_c \cdot 10^3$ | $E$ KJ/mol | $A$ mol$^{-1}$ kg sec$^{-1}$ | $\Delta S^{0*}_{443}$ J/mol K | $\Delta H^{0*}_{443}$ KJ/mol | $\Delta G^{0*}_{443}$ KJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ | | | |
| 160 | 0,544 | | | | | |
| 170 | 0,690 | 38,01 | 0,345 | —257,0 | 34,32 | 148,2 |
| 180 | 0,867 | | | | | |
| | | | $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ | | | |
| 160 | 0,460 | | | | | |
| 170 | 0,582 | 33,26 | 0,082 | —269,1 | 29,57 | 148,8 |
| 130 | 0,760 | | | | | |

*Tabela III*

**Valorile parametrilor cinetici autocatalitici pentru procesul de esterificare**

| Temp. °C | $k_0 \cdot 10^3$ | $E$ KJ/mol | $A$ $mol^{-1} \cdot kg \cdot sec^{-1}$ | $\Delta S^{0*}_{443}$ J/mol·K | $\Delta H^{0*}_{443}$ KJ/mol | $\Delta G^{0*}_{443}$ KJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 160 | 1,950 | | | | | |
| 170 | 2,350 | 38,50 | 1,40 | —245,00 | 35,10 | 143,60 |
| 180 | 3,050 | | | | | |

Din analiza datelor prezentate în tabela II se observă că și parametrii cinetici catalitici calculați pentru cei doi catalizatori sînt de asemenea apropiați ca valori, lucru de așteptat dealtfel și în concordanță cu datele tabelei I deoarece parametrii autocatalitici sînt independenți de natura catalizatorului. Se remarcă însă valoarea energiei de activare mai mică la zinc față de calciu deși constantele de viteză sînt mai mici la zinc dacît în prezența calciului. Diferența între valorile energiei de activare este evident compensată de valoarea factorului preexponențial de asemenea mai mică la utilizarea zincului.

Valorile reduse ale entropiei de activare sînt în concordanță cu mecanismul bimolecular al reacției, în cadrul căruia complexul activat se formează cu pierderea unor grade de libertate ale reactanților.

Datele tabelei III scot în evidență valori relativ ridicate ale constantelor de viteză autocatalitice ($k_0$) la o energie de activare comparabilă cu valorile reacției catalizate. Valorile mai ridicate ale factorului preexponențial descriu o eficacitate mai ridicată a ciocnirilor bimoleculare în absența catalizatorului în timp ce entropia de activare se menține practic la aceleași valori scăzute — date în concordanță cu desfășurarea procesului de esterificare.

Prin urmărirea procesului de esterificare pînă la stabilirea stării de echilibru, s-au obținut și concentrațiile corespunzătoare echilibrului, care introduse în ecuația (4) au permis calculul constantei de echilibru la cele trei temperaturi și inclusiv ale constantelor de viteză corespunzătoare hidrolizei esterului în prezența celor doi catalizatori. Valorile obținute se prezintă în tabela IV.

*Tabela IV*

**Valorile constantei de echilibru și ale constantelor de viteză pentru reacția de hidroliză a esterului**

| Temp. °C | Constanta de echil. K | Conc. cat. % moli | $k_2 10^4$ ($mol^{-1}$ kg $min^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ | $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ |
| 160 | 5,08 | 1 | 4,94 | 4,48 |
| | | 2,5 | 6,59 | 5,99 |
| | | 5 | 9,14 | 8,23 |
| 170 | 4,73 | 1 | 6,69 | 5,87 |
| | | 2,5 | 9,01 | 7,78 |
| | | 5 | 12,50 | 10,87 |
| 180 | 4,39 | 1 | 9,09 | 8,66 |
| | | 2,5 | 12,23 | 11,12 |
| | | 5 | 16,97 | 15,43 |

Valorile uşor scăzătoare ale constantei de echilibru cu creşterea temperaturii denotă un proces slab exoterm al cărui efect termic corespunde la $\Delta H^\circ = -12{,}0$ KJ/mol, valoare calculată din dependenţa de temperatură a constantei de echilibru. Valorile mai mici ale constantelor de viteză ale hidrolizei faţă de cele ale reacţiei de esterificare respectă ordinul de mărime al constantei de echilibru.

În continuare s-au calculat şi pentru procesul de hidroliză constantele de viteză catalitice şi valorile parametrilor cinetici ai activării ale căror valori se prezintă în tabela V.

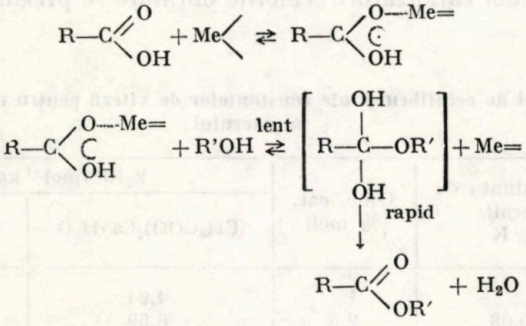
*Tabela V*

**Valorile parametrilor cinetici catalitici pentru procesul de hidroliză**

| Temp. °C | k.10⁴ | $E$ KJ/mol | $A$ $mol^{-1}\,kg\,sec^{-1}$ | $\Delta S^{0*}_{443}$ J/mol K | $\Delta H^{0*}_{443}$ KJ/mol | $\Delta G^{0*}_{443}$ KJ/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $(CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O$ | | | |
| 160 | 1,08 | | | | | |
| 170 | 1,46 | 49,98 | 1,91 | —242,8 | 46,29 | 157,5 |
| 180 | 1,97 | | | | | |
| | | | $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ | | | |
| 160 | 0,96 | | | | | |
| 170 | 1,27 | 47,51 | 0,84 | —249,6 | 43,89 | 154,4 |
| 180 | 1,67 | | | | | |

Datele tabelei V arată că valorile energiilor de activare sînt sensibil mai mari decît cele corespunzătoare esterificării, în timp ce entropiile de activare se menţin în limitele celor calculate la esterificare; hidroliza implică tot un mecanism bimolecular ca şi esterificarea.

Mecanismul catalizei prin ioni sau combinaţii metalice nu diferă în principiu de mecanismul catalizei acide şi poate fi formulat (14) prin etapele:



Activitatea catalitică a metalului este determinată de proprietatea acestuia de a se comporta ca un acid Lewis, de capacitatea acestuia de a forma o legătură prin acceptare de electroni.

Avînd în vedere cele de mai sus reiese că în reacţia de esterificare a acidului stearic cu alcool n-butiric acetaţii celor două metale, calciul şi zincul, manifestă aceeaşi tendinţă de acceptare de electroni, întrucît activitatea catalitică constatată este practic aceeaşi.

1. Bolotina, L.M.; Maksimenko, E.G.; Kutsenko, A.I., Khim. Prom. (Moscow), (7), 499, 1975.
2. Malek, Jaroslav; Rerichova, Mileva; Lacko, Vladimir, Czech, 13, 345 15 iul. 1978, Appl. 74/8, 181, 29 nov. 1974.
3. Saiki, Noritsugu; Kunosu Gen; Kawase Shoji, Japan Kokai 7 809, 737 28 ian. 1978, Appl. 76/82, 883, 14 iul. 1976.
4. Hasegawa Rysichi; Asano Hiroshige, Japan Kokai, 77, 100, 412, 23 Aug. 1977' Appl. 76/16, 123, 17 feb. 1976.
5. Kovalev, V.I.; Putikov, A.N., Vestzi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Nauk, (6), 55, 1975.
6. Kukovitskii, M.M.; Bikkulov, A.Z.; Nedogrei, P.M.; Sizov, N.I. Khairuluri, A.N.; Sharafutdinova, S.M., Dokl. Neftekhim. Sekts; Bashk, Resp. Pravl. Vses. Khim-o-va, 7, 39, 1971.
7. Jagadish Kasthala, Rao Paluri B., Indian J. Technol. 12 (6), 235, 1974.
8. Barie, Walter P.; Fauke, Jr.; Norman, W.; Whitaker, Arthur C. U.S., 3, 41 418, 359, 24 dec. 1964.
9. Peterka, V.; Zahinovscy, M., Fette Seifen, Austriehne, 76 (9), 397, 1974.
10. Joseph, L., Vodonik, Brit., 729, 803, 11 mai 1955.
11. Javed, M., Kkhtar; Shakir, Naeem, Pak. J. Sci. Ind. Res., 22 (5), 273, 1979.
12. Broniarz, Jarogniew, Szymanowski, Poznan. Tow. Przyi Nauck, 3 (2), 23, 1971.
13. Chernysheva, D.A.; Ustaeva, A.E.; Polyanskii, N., Khim. Khim. Teknol., 13 (9), 1303, 1970.
14. Saul Patai, „The chemistry of carboxylic acids and esters" Intersc. Publish. London New York-Sydney-Toronto 1969.

## REACTION KINETICS OF THE FORMATION AND HYDROLYSIS OF BUTYL STEARATE IN THE PRESENCE OF AMPHOTERIC CATALYSTS

CONTENT

In this paper the kinetic parameters of the esterification reaction of the stearic acid with n-butanol in presence of calcium acetate and zinc acetate respectively as catalysts were determined. The influence of the temperature and the concentration of the catalyst on the reaction rate has been analysed.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# EXTRAGEREA CUPRULUI DIN SOLUŢII DILUATE PE UN CATOD VIBRAT

DE

C. RADOVAN, N. MIRICA, ADRIANA ANGHELUŞ

*Primită la redacţie 18.05.81*

Intensificarea proceselor de electrod este problema cheie a proceselor hidroelectrometalurgice. În cazul soluţiilor diluate procesele sînt controlate de transportul speciei reactante spre electrod.

Una din metodele cele mai eficiente de intensificare a transportului în celule de electroliză este vibrarea electrodului. Această tehnică a fost introdusă în Electrochimie de De Bretevile, Harris şi Lindsey [1—3] în jurul anilor 50 şi ulterior aplicată şi de alţi autori [4, 5]. Prin efectul de agitare deosebit de puternic asupra stratului de soluţie din imediata vecinătate a electrodului, grosimea stratului de difuziune este mult diminuată şi densitatea curentului limită poate creşte de pînă la 10—15 ori [4]. Ca atare randamentele de curent se îmbunătăţesc sensibil, tensiunea de electroliză scade, consumul specific de energie electrică se reduce în mod corespunzător, iar productivitatea celulelor de electroliză creşte considerabil.

Figura 1 redă schematic influenţa vibrării catodului asupra randamentului de curent. În diagramă, curba 1 corespunde descărcării cuprului pe un catod staţionar, curba 2 pe unul vibrat, curba 3 corespunde descărcării hidrogenului, iar curbele 1′ şi 2′ corespund curbelor de polarizare globale pe un catod staţionar, respectiv vibrat. După cum se vede, pe un catod staţionar, la o densitate de curent oarecare $j_c$ mai mare decît valoarea densităţii de curent limită $j_L^s$, randamentul de curent este dat de raportul a/b, raportul—viteza descărcării cuprului şi viteza întregului proces, cupru+hidrogen. Acest raport, după cum se vede, este subunitar. Pe un catod vibrat aceeaşi densitate de curent $j_c$ fiind mai mică decît valoarea densităţii de curent limită $j_L^v$, singurul proces catodic posibil este descărcarea cuprului şi randamentul de curent este 100%. Totodată se vede că pe un catod vibrat potenţialul catodic $E_2$ este mai puţin negativ decît potenţialul $E_1$ pe un catod staţionar. În mod corespunzător şi tensiunea de electroliză şi consumul de energie electrică sînt mai scăzute.

În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele noastre cu privire la aplicarea noii tehnici de vibrare a electrodului la extragerea electrolitică a cuprului

Pentru trasarea curbelor de polarizare potenţiodinamice s-a folosit montajul din fig. 2. S-a lucrat cn un catod de cupru cu suprafaţa de $2\times0{,}5\times0{,}5$ cm$^2$ n condiţii de catod staţionar şi vibrat (amplitudine 2 mm, frecvenţa 50 Hz) S-a folosit un potenţiostat P.S.2.3. RDG şi un înregistrator K 200 RDG.

O vedere de ansamblu a celulei de electroliză şi a sistemului de vibrare este redată în figura 3.

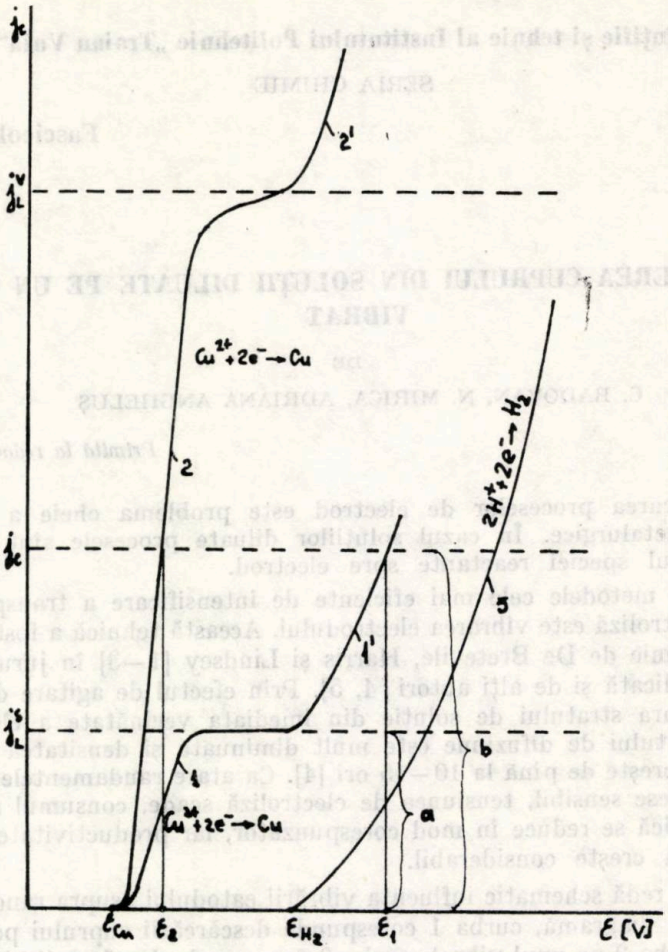



Fig. 1. Influența valorii densității de curent limită asupra randamentului de curent (schematic)- 1, 2 — Cu; 1, 1′ — catod staționar; 2, 2′ — catod vibrat.

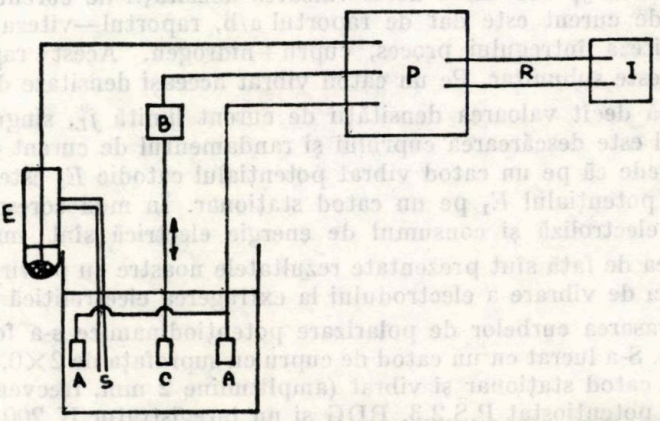



Fig. 2. Instalație de laborator pentru testarea curbelor de polarizare potențiometrică :

A — anod; C — catod; S — sifon electrolitic; E — electrod de referință; P — potențiostat; R — rezistență; I — înregistrator; B — vibrator.

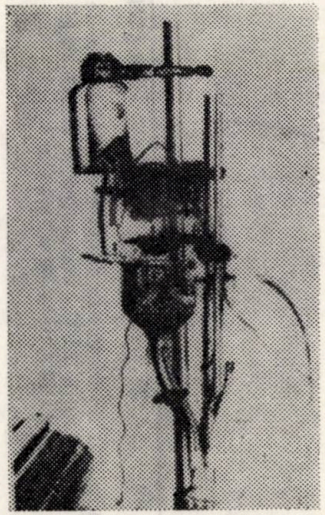


Fig. 3. Celula de electroliză cu catod vibrator și sistemul de vibrare.

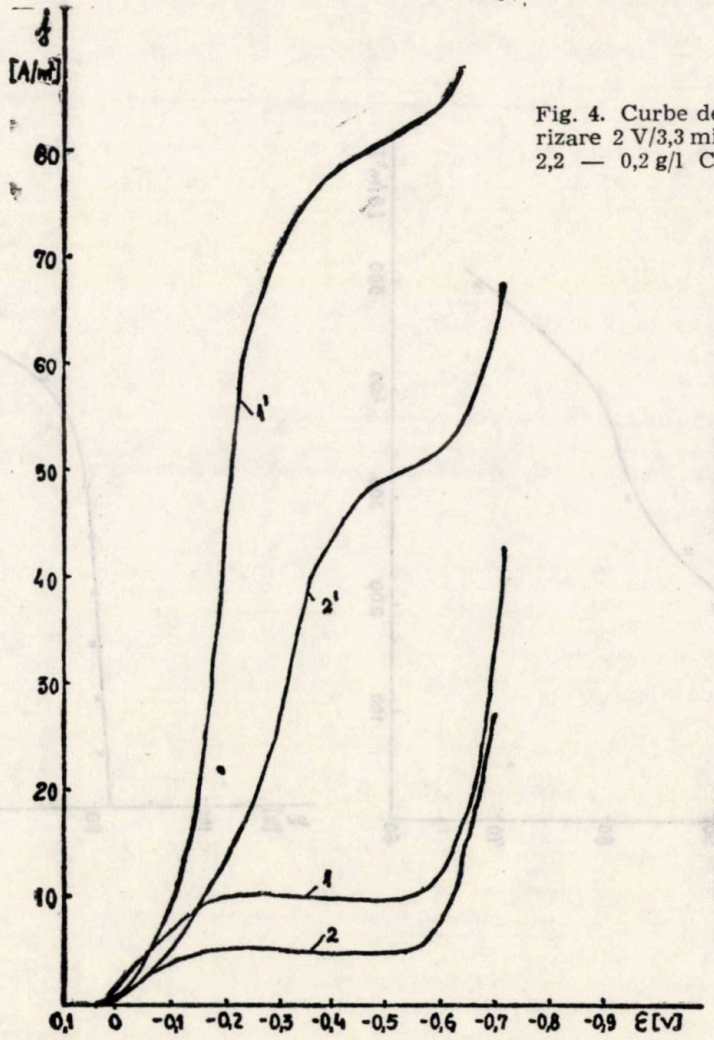



Fig. 4. Curbe de polarizare potențiodinamică (viteza de polarizare 2 V/3,3 min.) 50 g/l $H_2SO_4$+$Cu_2SO_4$ (1,1 — 0,5 g/l $Cu^{2+}$; 2,2 — 0,2 g/l $Cu)^{2+}$; 1,2 — catod staționar; 1′.2′ — catod vibrat.

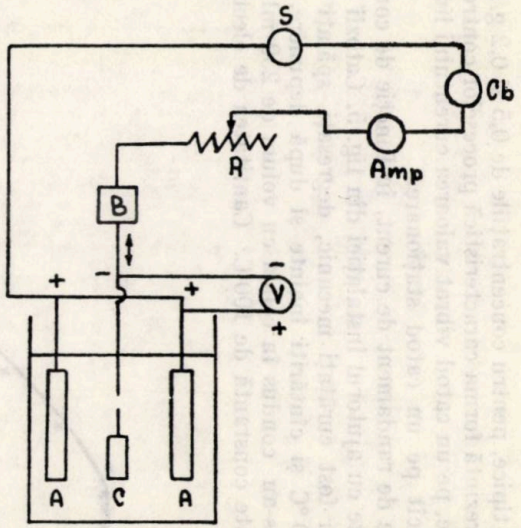



Fig. 5. Instalație pentru determinarea randamentelor de curent la extragerea electrolitică a cuprului :

C — catod; A — anod; S — sursă de curent continuu; Amp — ampermetru; V — voltmetru; Cb — coulometru.

Cîteva curbe tipice, pentru concentrațiile de 0,5 și 0,2 g/l $Cu^{2+}$, sînt redate în figura 4. Ele prezintă forma caracteristică proceselor controlate de difuziune. După cum se vede, pe un catod vibrat valoarea curentului limită este de 9—10 ori mai mare decît pe un catod staționare.

Determinările de randament de curent, în funcție de condițiile de electroliză, au fost făcute cu ajutorul instalației din fig. 5. Catozii cu o suprafață de $2\times0{,}5\times1$ $cm^2$ au fost curățați mecanic, degresați, spălați cu apă și alcool, uscați la cca 100 °C și cîntăriți înainte și după depunere.

Electrolizele s-au condus în celula cu volum de 250 ml, folosind o cantitate de electricitate constantă de 100 C. Cantitatea de electricitate s-a măsu-

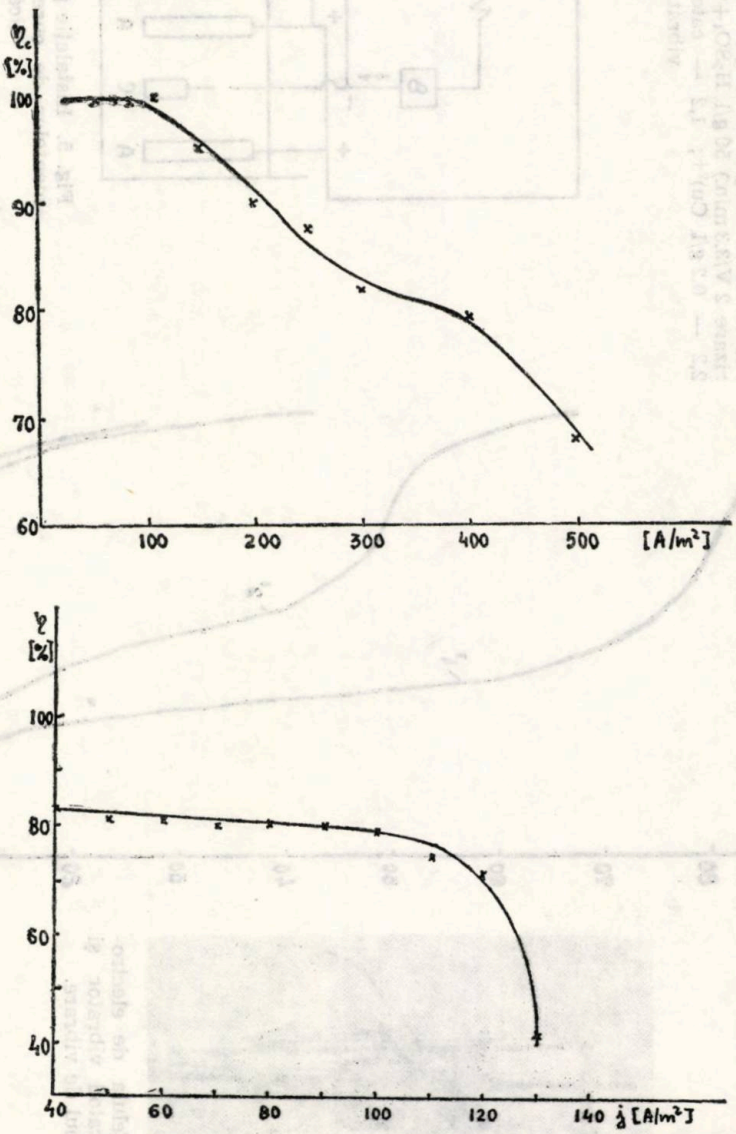



Fig. 6. Randamentul de curent în funcție de densitatea de curent. Catod vibrat temperatura 25 °C, concentrația $H_2SO_4$ 50 g/l $H_2SO_4$; a) 0,5 g/l $Cu^{2+}$; b) 0,2 g/l $Cu^{2+}$.

rat cu un integrator Tacussel I.G.S. Pentru asigurarea constanței concentrației s-a lucrat cu soluție proaspătă.

Rezultatele experimentale pentru concentrațiile de 0,5—0,2 g/l $Cu^{2+}$ sînt redate în figurile 6 a și 6 b.

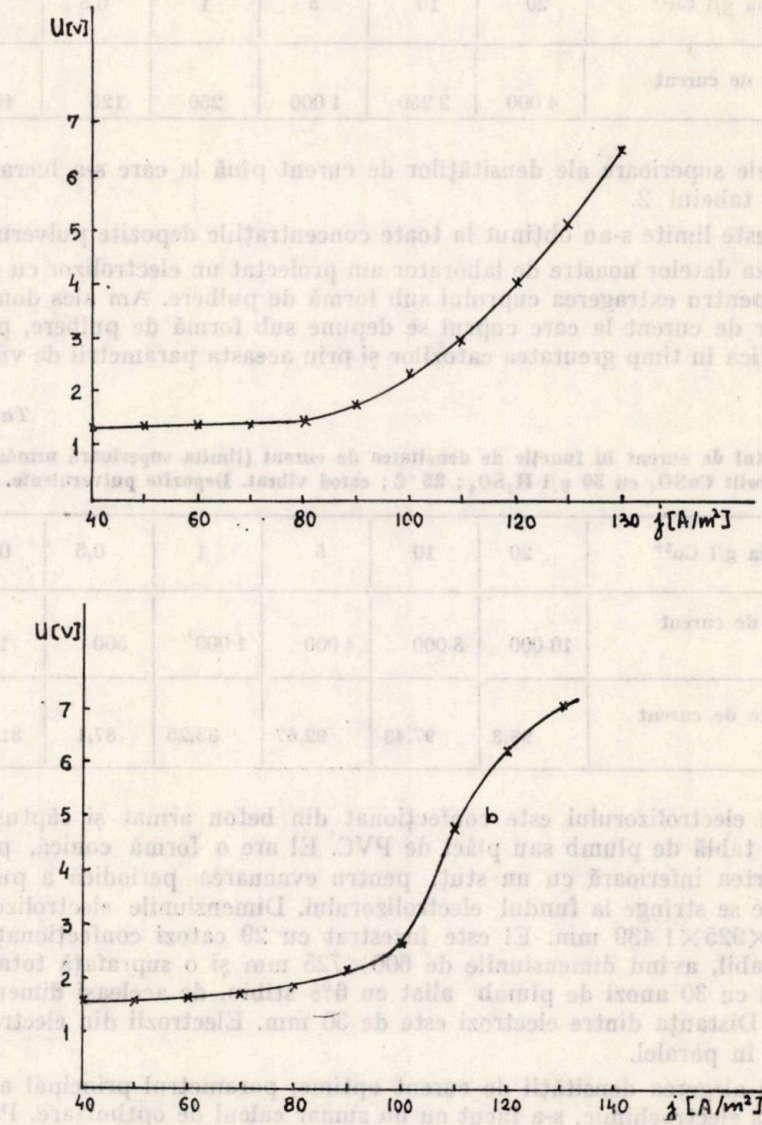



Fig. 7. Tensiunea de electroliză în funcție de densitatea de curent. Catod vibrat, temperatura 25 °C, concentrația $H_2SO_4$ 50 g/l $H_2SO_4$; a) 0,5 g/l $Cu^{2+}$; b) 0,2 g/l $Cu^{2+}$.

Tensiunile de electroliză s-au măsurat între un catod de cupru vibrat (2 mm amplitudine, 50 Hz) și un anod de plumb, de cîte un $cm^2$, la distanță de 3 cm. Valorile medii pentru 0,5 și 0,2 g/l $Cu^{2+}$ sînt redate în figurile 7 a și 7 b.

Pînă la densitățile de curent menționate în tabelul 1 se formează depozite compacte, iar peste acestea depozite pulverulente.

*Tabelul 1*

**Densităţi de curent peste care se formează depozite pulverulente (electrolit pe bază de $CuSO_4$ cu 50 g/l $H_2SO_4$, 25 °C — catod vibrat)**

| Concentraţia g/l $Cu^{2+}$ | 20 | 10 | 5 | 1 | 0,5 | 0,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densitatea de curent $A/m^2$ | 4 000 | 2 250 | 1 000 | 250 | 125 | 40 |

Limitele superioare ale densităţilor de curent pînă la care s-a lucrat sînt redate în tabelul 2.

La aceste limite s-au obţinut la toate concentraţiile depozite pulverulente.

Pe baza datelor noastre de laborator am proiectat un electrolizor cu catozi vibratori, pentru extragerea cuprului sub formă de pulbere. Am ales domeniul densităţilor de curent la care cuprul se depune sub formă de pulbere, pentru a nu modifica în timp greutatea catozilor şi prin aceasta parametrii de vibrare.

*Tabelul 2*

**Randamentul de curent în funcţie de densitatea de curent (limita superioară urmărită). Electrolit $CuSO_4$ cu 50 g/l $H_2SO_4$; 25 °C; catod vibrat. Depozite pulverulente.**

| Concentraţia g/l $Cu^{2+}$ | 20 | 10 | 5 | 1 | 0,5 | 0,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Densitatea de curent $A/m^2$ | 10 000 | 8 000 | 4 000 | 1 000 | 500 | 100 |
| Randamente de curent % | 98,3 | 97,43 | 92,67 | 83,25 | 87,1 | 81,41 |

Corpul electrolizorului este confecţionat din beton armat şi căptuşit în interior cu tablă de plumb sau plăci de PVC. El are o formă conică, prevăzută la partea inferioară cu un stuţ, pentru evacuarea periodică a pulberii de cupru ce se strînge la fundul electrolizorului. Dimensiunile electrolizorului sînt 2 010×925×1 439 mm. El este înzestrat cu 29 catozi confecţionaţi din oţel inoxidabil, avînd dimensiunile de 600×725 mm şi o suprafaţă totală de 25,23 $m^2$ şi cu 30 anozi de plumb aliat cu 6% stibiu, de aceleaşi dimensiuni cu catozii. Distanţa dintre electrozi este de 30 mm. Electrozii din electrolizor sînt legaţi în paralel.

Pentru alegerea densităţii de curent optime, parametrul principal al oricărui proces electrochimic, s-a făcut cu un sumar calcul de optimizare, Pentru aceasta s-au calculat costurile de energie electrică şi costurile de amortizare în funcţie de densitatea de curent.

Pe baza datelor din figurile 6 şi 7 s-au calculat consumurile specifice de energie electrică în funcţie de densitatea de curent. Ele sînt redate în figura 8.

Pe baza suprafeţei totale a catozilor dintr-un electrolizor, a densităţii de curent şi a randamentului de curent respectiv preluat din figura 6, s-au calculat productivitatea electrolizorului în funcţie de densitatea de curent. Această dependenţă este redată în figura 9.

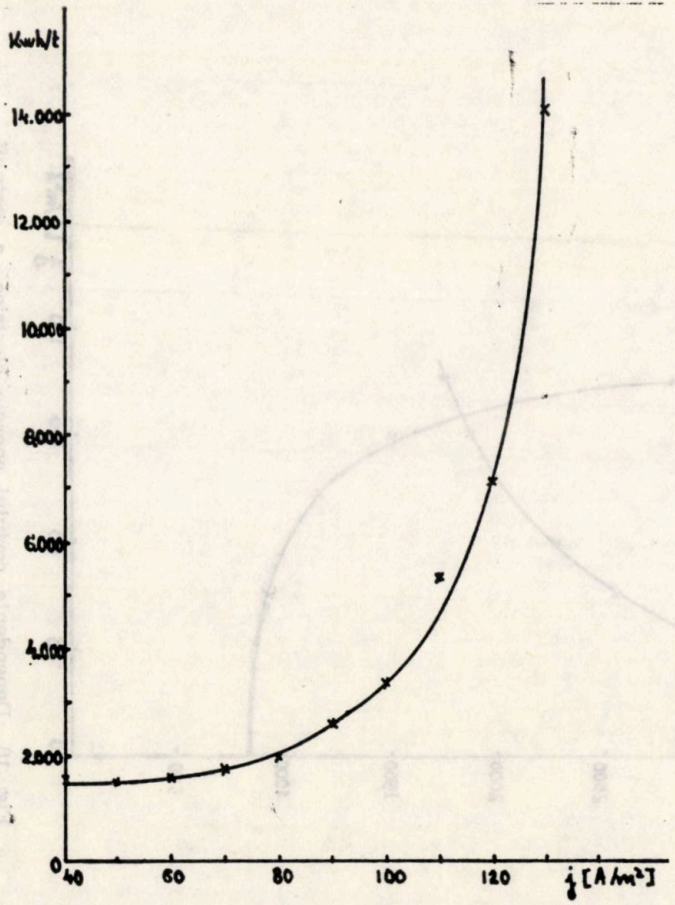



Fig. 8. Dependența consumului specific de energie electrică de densitatea de curent.

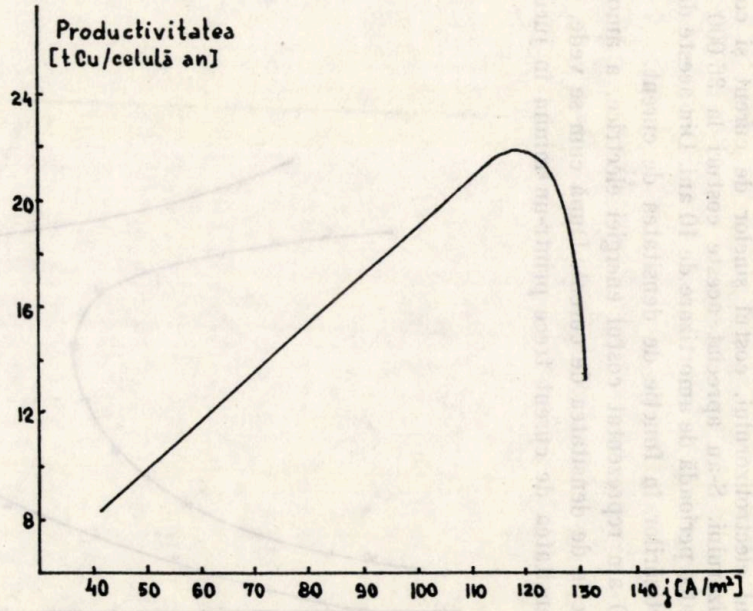



Fig. 9. Dependența productivității electrolizorului de densitatea de curent

La costuri de investiţii dependente de densitatea de curent s-au luat în considerare costul electrolizorului, costul şinelor de curent şi costul clădirii aferente electrolizorului. S-au apreciat aceste costuri la 36 000 lei/electrolizor. S-a considerat o perioadă de amortizare de 10 ani. Din aceste date s-a apreciat costul amortizărilor în funcţie de densitatea de curent.

În figura 10 am reprezentat costul energiei electrice, a amortizării şi a sumei lor în funcţie de densitatea de curent. După cum se vede, costul total, dependent de densitatea de curent trece printr-un minim în jurul valorii de 90 A/m$^2$.

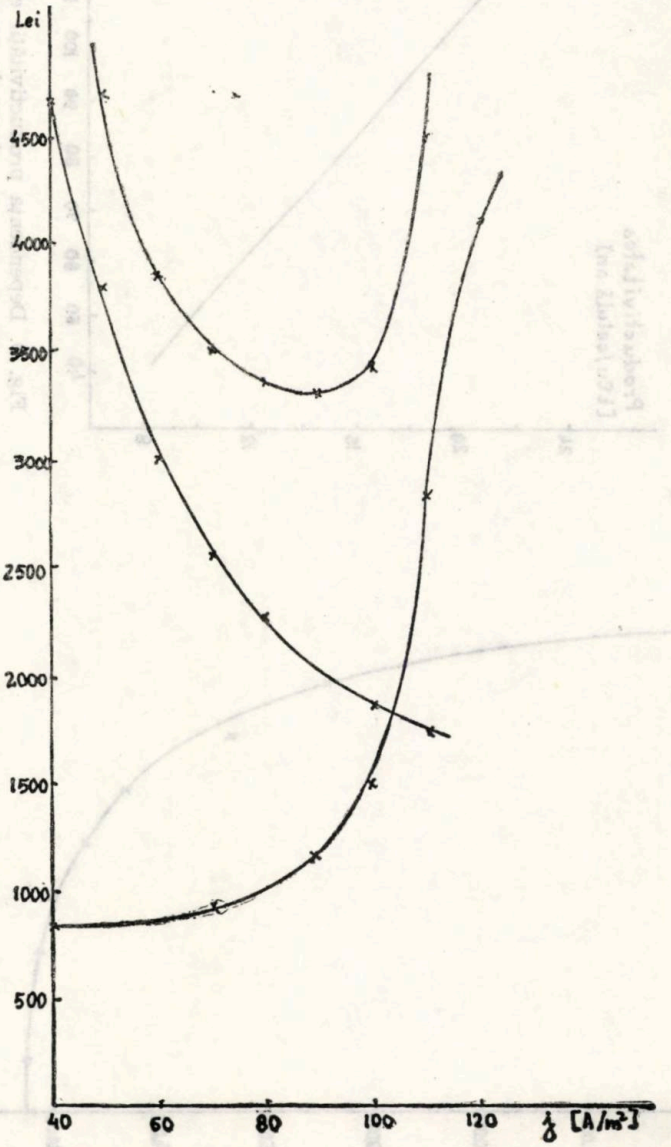



Fig. 10. Dependenţa costului energie electrice, a costului amortizării şi a sumei lor, în funcţie de densitatea de curent.

Parametrii de exploatare a electrolizorului stabiliți pe acest criteriu sînt redați în tabelul 3.

*Tabelul 3*

**Parametrii de exploatare a electrolizorului cu catozi vibratori pentru extragerea cuprului sub formă de pulbere**

| | |
|---|---|
| Sarcina electrolizorului, A | 2 270 |
| Densitatea de curent catodică, $A/m^2$ | 90 |
| Densitatea de curent anodică, $A/m^2$ | 90 |
| Tensiunea de electroliză, V | 2,1 |
| Randamentul de curent, % | 80 |
| Consum specific de energie electrică, kWh/t Cu | 2 214 |
| Temperatura, °C | 25 |
| Compoziția electrolitului | 0,2 g/l $Cu^{2+}$ + 50 g/l $H_2SO_4$ |
| Debitul electrolitului, $m^3/h$ | 0,81 |

Electrolitul din electrolizor are o concentrație de 0,2 g/l $Cu^{2+}$. După cum au arătat datele noastre experimentale, la această concentrație, cu un catod vibrat, se poate asigura un randament de curent de 80%, la o tensiune de 2,1 V, adică cu un consum specific de 2 214 kWh/t Cu pulbere. Alimentînd electrolizorul de exemplu cu o soluție de 3 g/l $Cu^{2+}$ și evacuînd electrolitul la concentrația de regim de 0,2 g/l $Cu^{2+}$, se poate asigura un randament de extracție de peste 93%, alimentînd cu o soluție de 2 g/l $Cu^{2+}$, un randament de extracție de 90%.

Electrolizorul, cu o sarcină de 2 270 A, un regim continuu, în 330 zile pe an, va avea o productivitate de 17,06 t Cu/an. Pentru o secție cu o capacitate de 5 000 t Cu/an sînt necesare 293 de astfel de electrolizoare, cifră cu totul rezonabilă.

BIBLIOGRAFIE


1. A. De Breteville, E.D. Harris, A.J. Lindsey — Nature 162, 413 (1948)
2. E.D. Harris, A.J. Lindsey — Analyst, 76, 647 (1951).
3. A.J. Lindsey — J. Phys. Chem. 56, 439 (1952).
4. Gh. Facsko, I. Rădoi — Brevet R.S.R. 51266 (1968).
5. Gh. Facsko, E. Nartea — Bul. st. și tehn. I.P.T., 19 (33), 2, 257 (1974).


## L'EXTRACTION DU CUIVRE DES SOLUTIONS DILUÉES SUR UN CATHODE VIBRÉ

RESUMÉ


L'èlectrolyse des solutions diluées conténant des ions métaliques est control e par le transport des ions de métal vers le cathode, ce qui impose l'emploi en général des densités de courant cathodique très diminuées et nonéconomiques.

Dans ce travail on présente les résultats obtenus à l'extraction du cuivre en poudre, des solutions diluées sur un cathode vibré, avec des densites de courant électrique et des consommations spécifiques comparables à celles realisées par les méthodes clasiques en employant des solutions concentrées.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# UBER DIE REDUKTION DES SULFIDO-ALKALISCHEN QUECKSILBER (II)—KOMPLEXES AN EINER STATIONÄREN QUECKSILBERKATHODE

C. RADOVAN, MARIA NEMEŞ, A. CRIŞAN

*Eingegangen 01.08.81*

Die Reduktion von Quecksilber (II) zu metallischem Quecksilber aus dessen sulfido-alkalischem Komplex an einer Quecksilber-Kathode, Vorgang, auf den eine hydroelektrometallurgische Herstellungsmethode des metallischen Quecksilbers beruht, ist verhältnismässig wenig untersucht worden [1—3]. In der Fachliteratur werden Daten über die sich in den $HgS—Na_2S—H_2O$ und $HgS—Na_2S—Na_2O—H_2O$ -Systemen einstellenden Gleichgewichte angegeben [4—5]. Es wird angenommen, dass sich bei einem p$H$ Wert 10 das HgS -Anion bildet, wofür nachstehende Konstanten bekannt sind [6].

$$HgS + S^{2-} \rightarrow HgS_2^{2-} \qquad (1) \qquad K_1 = 3{,}8$$

$$HgS_2^{2-} \rightleftarrows Hg^{2+} + 2S^{2-} \qquad (2) \qquad K_2 = 1{,}96 \cdot 10^{-55}$$

Die Bildung des $HgS_2^{2-}$ erfolgt durch die Aufschliessung des HgS in $Na_2S$-Überschuss, wobei der NaOH-Zusatz diese Auflösung steigert [4, 5].

In vorliegender Arbeit wurden die an einer stationären Quecksilberelektrode ($S$=0,8 cm²) bei der Reduktion des Hg (II) aus seinem sulfido-alkalischem Komplex erhaltenen potentiodynamischen Polarisationskurven analysiert und interpretiert. Das Komplex wurde durch die Aufschliessung von HgS (im Bereich 10—40 kg/m³) in einer $Na_2S—NaOH$—Mischlösung (im Bereich 120—240 kg/m³ $Na_2S \cdot 9H_2O$ ; 40—120 kg/m³ NaOH) hergestellt.

Die Polarisationskurven für das untersuchte System wurden mittels eines in Abb. 1 schematisch durch P widergebenes Potentiostat — Schreiber — Kompletts, der Marke Tacussel aufgenommen. Die Aufzeichnung der kathodischen Kurven erfolgte „direkt", vom Ruhe-Potential (Aussenstrom gleich Null) ausgehend, gegen negativere Potentiale, sowie „revers", d.h. von negativeren Potentialen ausgehend zurück zum Ruhe-Potential oder in geschlossenem Zyklus in einem bestimmten Potentialbereich, mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 200 mV/Min.

## Darlegung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Abbildungen 2 und 3 widergeben die kathodischen Polarisationskurven, die bei der „direkten" bzw. „reversen" Polarisationsweise, mit einer Geschwindigkeit von 200 mV/Min. erhalten wurden, wobei der HgS-Gehalt 10 kg/m³ (120 kg/m³ $Na_2S \cdot 9H_2O$ ; 120 kg/m³ NaOH), bzw. die Temperatur 25—55 °C betrug. Abbildung 4 hingegen widergibt die Polarisationskurven, die bei der „direkten" Aufnahme, bei 25 °C und gleichbleibendem $Na_2S$ und NaOH-Gehalt,

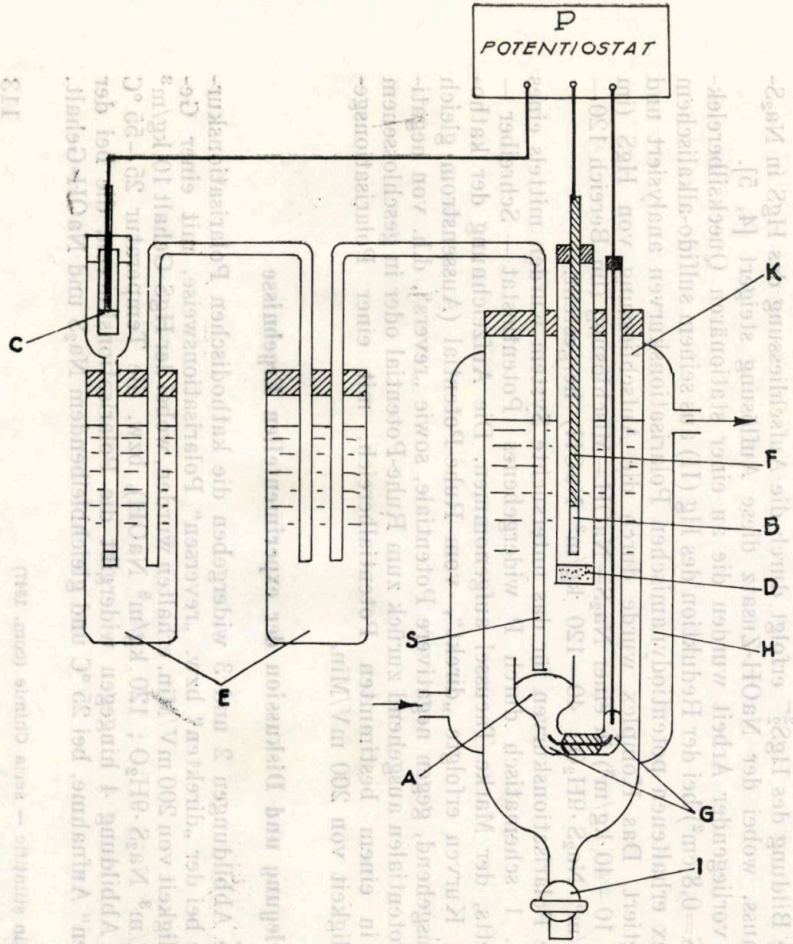



Abb. 1. Schaltungsschema zur Aufzeichnung der Polarisationskurven: A — Quecksilberkathode, B — Gegenelektrode (Pt), C — Bezugselektrode (GKE), D — Glasfritte, E — Salzbrücken (KCl), F — Isolation, G — Platinkontakt, H — Thermostatierungshülle, I — Verschlusshahn, K — Zellkörper, S — Verbindungsbrücken, P — Potentiostat

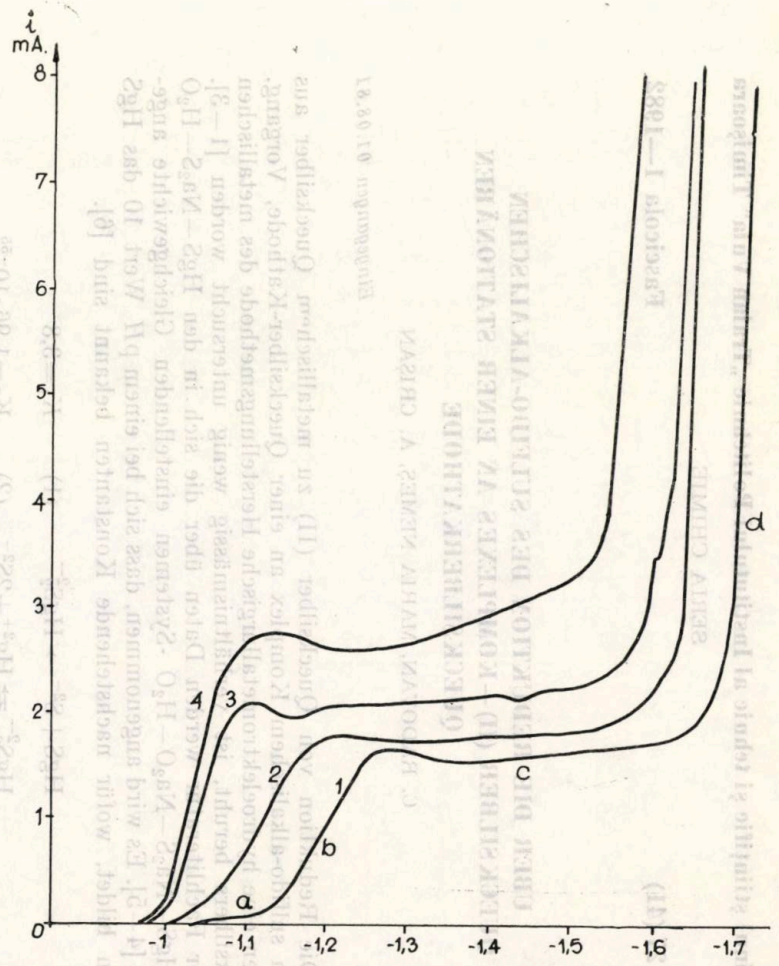



Abb. 2. Potentiodynamische kathodische Polarisationskurven (Polarisationsgeschwindigkeit 200 mV/Min.); $Na_2S \cdot 9H_2O$ — 120 kg/m³; NaOH — 120 kg/m³; HgS — 10 kg/m³; 1 — 25°; 2 — 35°; 3 — 45°; 4 — 55 °C. „Direkte Aufzeichnung"

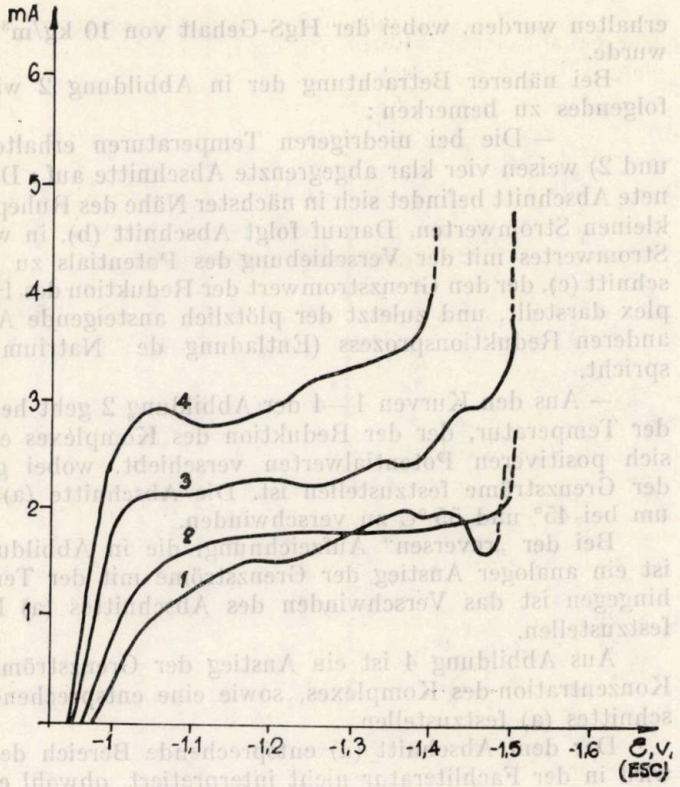



Abb. 3 Potentiodynamische kathodische Polarisationskurven. (Polarisationsgeschwindigkeit 200 mV/Min.); $Na_2S \cdot 9H_2O$—120 kg/m³; NaOH—120 kg/m³; HgS—10 kg/m³; 1—25°; 2—35°; 3—45°; 4—55 °C. „Reverse Aufzeichnung".

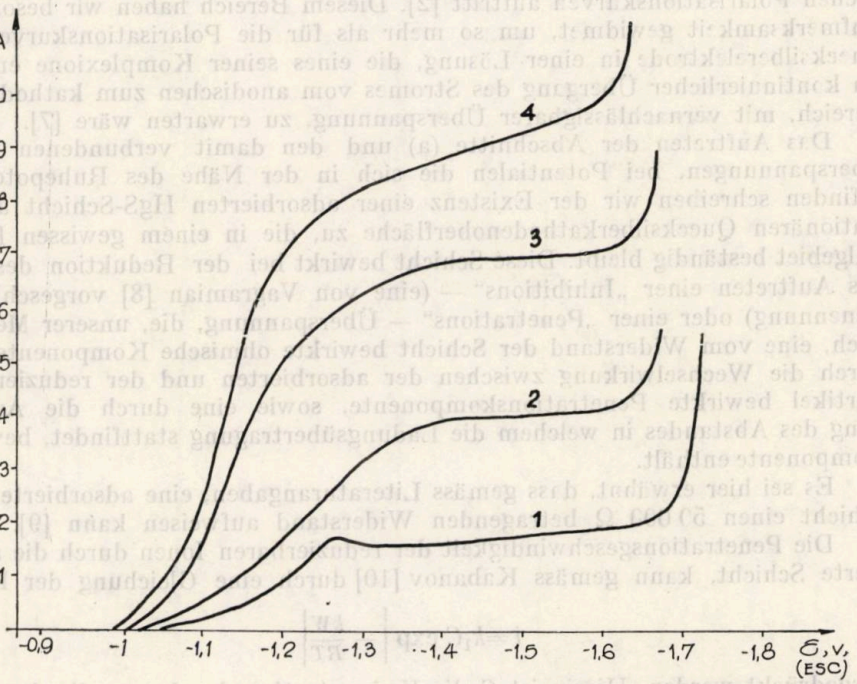



Abb. 4. Potentiodynamische kathodische Polarisationskurven. (Polarisationsgeschwindigkeit 200 mV/Min.); $Na_2S \cdot 9H_2O$ — 120 kg/m³; NaOH — 120 kg/m³; HgS; 1 — 10 kg/m³; 2 — 20 kg/m³; 3 — 30 kg/m³; 4 — 40 kg/m³; 25 °C. „Direkte Aufzeichnung".

erhalten wurden, wobei der HgS-Gehalt von 10 kg/m³ bis 40 kg/m³ gesteigert wurde.

Bei näherer Betrachtung der in Abbildung 2 widergebenen Kurven ist folgendes zu bemerken:

— Die bei niedrigeren Temperaturen erhaltenen Kurven (Kurve 1 und 2) weisen vier klar abgegrenzte Abschnitte auf: Der erste mit (a) bezeichnete Abschnitt befindet sich in nächster Nähe des Ruhepotentials und entspricht kleinen Stromwerten. Darauf folgt Abschnitt (b), in welchem ein Anstieg des Stromwertes mit der Verschiebung des Potentials zu bemerken ist, dann Abschnitt (c), der den Grenzstromwert der Reduktion des Hg(II) aus seinem Komplex darstellt, und zuletzt der plötzlich ansteigende Abschnitt (d), der einem anderen Reduktionsprozess (Entladung des Natriums + Wasserstoffes) entspricht.

— Aus den Kurven 1—4 der Abbildung 2 geht hervor, dass beim Anstieg der Temperatur, der der Reduktion des Komplexes entsprechende Abschnitt sich positiveren Potentialwerten verschiebt, wobei gleichzeitig ein Anstieg der Grenzströme festzustellen ist. Die Abschnitte (a) werden immer kürzer, um bei 45° und 55 °C zu verschwinden.

Bei der „reversen" Aufzeichnung, die in Abbildung 3 widergeben wird, ist ein analoger Anstieg der Grenzströme mit der Temperatur zu bemerken, hingegen ist das Verschwinden des Abschnittes (a) bei allen Temperaturen festzustellen.

Aus Abbildung 4 ist ein Anstieg der Grenzströme mit dem Anstieg der Konzentration des Komplexes, sowie eine entsprechende Verkürzung des Abschnittes (a) festzustellen.

Der dem Abschnitt (a) entsprechende Bereich der kleinen Stromdichten wird in der Fachliteratur nicht interpretiert, obwohl er häufig in galvanostatischen Polarisationskurven auftritt [2]. Diesem Bereich haben wir besonderer Aufmerksamkeit gewidmet, um so mehr als für die Polarisationskurve einer Quecksilberelektrode in einer Lösung, die eines seiner Komplexione enthält, ein kontinuierlicher Übergang des Stromes vom anodischen zum kathodischen Bereich, mit vernachlässigbarer Überspannung, zu erwarten wäre [7].

Das Auftreten der Abschnitte (a) und den damit verbundenen hohen Überspannungen, bei Potentialen die sich in der Nähe des Ruhepotentials befinden schreiben wir der Existenz einer adsorbierten HgS-Schicht an der stationären Quecksilberkathodenoberfläche zu, die in einem gewissen Potentialgebiet beständig bleibt. Diese Schicht bewirkt bei der Reduktion des HgS das Auftreten einer „Inhibitions" — (eine von Vagramian [8] vorgeschlagene Benennung) oder einer „Penetrations" — Überspannung, die, unserer Meinung nach, eine vom Widerstand der Schicht bewirkte ohmische Komponente, eine durch die Wechselwirkung zwischen der adsorbierten und der reduzierbaren Partikel bewirkte Penetrationskomponente, sowie eine durch die Ausdehnung des Abstandes in welchem die Ladungsübertragung stattfindet, bewirkte Komponente enthält.

Es sei hier erwähnt, dass gemäss Literaturangaben, eine adsorbierte HgS-Schicht einen 50 000 Ω betragenden Widerstand aufweisen kann [9].

Die Penetrationsgeschwindigkeit der reduzierbaren Ionen durch die adsorbierte Schicht, kann gemäss Kabanov [10] durch eine Gleichung der Form:

$$i = k_1 C \exp\left[-\frac{kW}{RT}\right] \tag{3}$$

ausgedrückt werden. Hierin ist C die Konzentration der Ionen, die durch die adsorbierte Schicht diffundieren, W- die Adsorbtionsarbeit der adsorbierten

Moleküle (die vom Potential, von der Adsorbtionsarbeit beim L.N.P., von der Kapazität der elektrischen Doppelschicht in Gegenwart bzw. in Abwesenheit der adsorbierten Schicht, bzw. von der Verschiebung des L.N.P. durch Adsorbtion der adsorbierten Schicht bedingt wird). Ihr Wert hängt sowohl von der Natur der adsorbierten Schicht, als auch von der Art der sich reduzierenden Ionen ab.

Für Kurve 1 und 2 (Abb. 2) kann der Grenzfläche die Zusammensetzung $Hg/HgS/HgS_2^{2-}$ zugeschrieben werden, wobei sie durch Reduktion oder Auflösung der adsorbierten Schicht in $Hg/HgS_2^{2-}$ übergeht.

An Hand der Literaturangaben kann das Potentialgebiet, das der Existenz von HgS an der Quecksilberfläche entspricht, mit einer gewissen Genauigkeit vorgesehen werden : Das Gleichgewichtpotential, das der Reaktion $Hg + S^{2-} \rightarrow HgS + 2e$ entspricht beträgt $-0{,}75$ V (NWE) [6], d.h. $-0{,}99$ V (G.K.E.), ein Wert der dem an unseren Kurven abgelesenen Ruhe-Potentialwert sehr nahe liegt.

Folgende Erwägungen lassen auf den Bildungsmechanismus der HgS-Schicht und deren Beständigkeit auch unter den Bedingungen einer kathodischen Polarisation schliessen.

Bei Situierung bei jedwelchem anodischen Potentialwert, findet eine Auflösung des Quecksilbers statt, wodurch sich in Abwesenheit eines lokalen $S^{2-}$—Überschusses, HgS gemäss der Gleichung :

$$Hg + S^{2-} \rightarrow HgS + 2e \qquad (4)$$

$$\varepsilon^\circ = 0{,}75 \text{ V (NWE) [6]} = -0{,}99 \text{ V (GKE)}$$

bildet.

Falls der Elektrolyt Polysulfid enthält, das sich bei positiveren Potentialwerten als Hg (II) aus HgS oder Hg (II) $HgS_2^{2-}$, gemäss der Gleichung :

$$S_{x-1}^{2-} + 2xe \rightarrow S + {}_{-x}S^{x} \qquad (5)$$

$$\varepsilon^\circ = -0{,}48 + 0{,}52 \text{ V (NWE)} = -0{,}72 + 0{,}76 \text{ V (GKE) [12]}$$

reduziert, so kann die Reaktion (4), durch den gekoppelten kathodischen Prozess (5) depolarisiert, einem Korrosionsprozess ähnlich, ablaufen.

Demzufolge, werden alle Faktoren, die die Bildung des HgS an der Quecksilberelektrodenoberfläche, bzw. dessen Anwachsen und Persistenz begünstigen, eine Hemmung der Reduktion des Hg[II] aus dem $HgS^{2-}$ (Komplex )bzw. das Auftreten des Inhibitions-Abschnittes an der kathodischen Kurve bewirken.

Die Faktoren, die das Verschwinden der adsorbierten HgS-Schicht begünstigen, wie intensive Umrührung bzw. Auflösung des HgS in $S^{2-}$, Ansteigen der Temperatur, starke kathodische Polarisierung werden den Anstieg der Reduktionsgeschwindigkeit des Hg(II) aus seinem sulfido-alkalischen Komplex (bzw. das Verschwinden des Sektors a an den Polarisationskurven) bewirken.

Das Verhältnis zwischen der Verschwindungsgeschwindigkeit des HgS, durch intensives Rühren und Auflösung in $S^{2-}$ und seiner Widerbildungsgeschwindigkeit spielt eine entscheidende Rolle.

Gemäss dieser Vorstellung können die festgestellten Situationen erklärt werden. So z.B. kann die Abwesenheit der Inhibitionsströme im Falle der polarographischen Reduktion durch die hohe Erneuerungsgeschwindigkeit der Kathodenoberfläche und der der Auflösung des HgS in $S^{2-}$ unter den Bedingungen der intensiven Rührung an der Elektrodenoberfläche motiviert werden.

Hingegen kann an einer stationären Kathode das HgS im Bereich eines gewissen Potentialintervalls existieren und in Abhängigkeit von der vorgehenden Geschichte der Elektrode und der Lösung erst bei genügend negativen Potentialwerten verschwinden, wenn die Reduktion des Hg(II) aus HgS mit genügend hoher Geschwindigkeit abläuft. Das Verschwinden wird auch von der adsorbierten HgS-Menge, von der Schichtdicke und einschliesslich von den Faktoren die seine Bildung begünstigt oder gehemmt haben, mitbestimmt.

Im Einklang mit dieser Hypothese können die in den Abbildungen 2—4 widergegebenen Polarisationskurven erklärt werden.

Dementsprechend wird bei der „direkten" Aufzeichnung der kathodischen Polarisationskurven von genügend positiven Potentialwerten ausgegangen um ein Bestehen des adsorbierten HgS an der Quecksilberoberfläche im ersten Teil des kathodischen Potentialbereiches zu sichern, wodurch das Auftreten der Inhibitionsströme und bzw. das der hohen Inhibitionsüberspannung hervorgerufen wird (Abb. 2). Bei der „reversen" Aufzeichnung wird von genügend negativen Potentialwerten augegangen, bei welchen das HgS an der Oberfläche schon reduziert (aufgelöst) wurde, weswegen die Bereiche der Inhibitionsströme fehlen (Abb. 3).

Das Ansteigen der Temperatur und Konzentration erhöht den Wert der Inhibitionsströme und bewirkt eine entsprechende Verkürzung der betreffenden Bereiche. Der qualitative Einfluss dieser Faktoren kann durch die Gleichung, die die Durchdringungsgeschwindigkeit ausdrückt, widergegeben werden. Der Einfluss der Temperatur kann auch durch die Verdünnung der HgS-Schicht als Folge der Intensivierung der Konvektion in nächster Elektrodennähe und der Auflösung des HgS-Überschusses im $S^{2-}$-Überschuss der Lösung erklärt werden.

**Schlussfolgerungen**

1. In der Arbeit wurden die potentiodynamischen kathodischen Polarisationskurven für das System $Hg/HgS^{2-}$ in $Na_2S$ und NaOH-Überschuss analysiert, wobei die Aufzeichnung sowohl „direkt", d.h. vom Ruhepotential ausgehend gegen negativere Werte, als auch „revers", d.h. von negativeren Potentialen gegen das Ruhepotential, erfolgte.

2. Die Abschnitte der kleinen, sogenannten „Inhibitions" — Ströme wurden einer Hemmung der Reduktion des $HgS_2^{2-}$, durch die an der Quecksilber Kathodenoberfläche existierende HgS-Schicht zugeschrieben. Bei der „reversen" Aufzeichnung mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 200 mV/Min., konnte das Gebiet der Inhibitionsströme nicht mehr erkannt werden.

3. Die HgS-Schicht erscheint als Folge der vorangehenden Situierung der Elektrode bei einem anodischen Potentialwert, oder als Folge der „Korrosion" der Elektrode in Gegenwart von Polysulfidspuren.

4. Mit dem Anstieg der Temperatur und der $HgS^{2-}$ — Konzentration, nehmen die Abschnitte der Inhibitionsströme ab. Dies lässt auf eine Erhöhung der Durchdringungsgeschwindigkeit durch die adsorbierte HgS-Schicht, sowie auf eine Abnahme der Schichtdicke schliessen,

LITERATURVERZEICHNIS

1. J. W. Town, W. A. Stickney — Rep. Investig. Bur. Mines. US Dept. 6454 (1964).
2. I. V. Koriakin, S. P. Sosunov. Tsvet. metall. *1*, 77 (1971).
3. P. Ilie, A. Crişan, Mine, petrol şi gaze, *25*, 494 (1974).

4. F. W. Dickson, G. Tunell — Amer. J. Sci., *56*, 654 (1958).
5. G. Schwarzenbach, M. Widmar — Helv. Chim. Acta, 46, 2613 (1963).
6. V. M. Latimer — „Okislitlenyie sostoiania elementow i ih potentsialy v vodnyh rastvorah", Izd. Innostr. Lit. Moskwa, 195, (1954).
7. Gh. Facsko, Maria Nemeş, Rev. Roumaine Chim., *19*, 141 (1974).
8. A. T. Vagramyan, M. A. Jamagortsiants — Elektroosajdenie metallov i inghibirnyoschiaya adsorbtsya" izd. Nauka, Moskva (1969).
9. S. Zhdanov, B. Kyselev — in „Polarography" Ed. Mc. Milan, 473, (1969).
10. B. N. Kabanov — „Elektrohimyia metallov i adsorbtsia", izd. Nauka, Moskva (1966).
11. Gh. Facsko, C. Radovan, Bull. Şt. Tehn. Inst. Politehn. Timişoara, *18*, 196 (1973).

## ASUPRA REDUCERII COMPLEXULUI SULFIDO ALCALIN AL MERCURULUI (II) PE CATOD STAŢIONAR DE MERCUR

REZUMAT

În lucrare se prezintă un studiu cinetic al depunerii catodice a mercurului din soluţii alcaline de sulfură. Sînt prezentate curbele potenţiodinamice obţinute pentru cele două moduri de trasare a lor (direct şi revers) precum şi pentru diferite temperaturi şi concentraţii.

Apariţia domeniului curenţilor mici, ce apare la unele curbe în jurul potenţialului staţionar se explică prin apariţia şi persistenţa unei pelicule de HgS ce se formează fie datorită situării prealabile a electrodului la un potenţial anodic, sau „coroziunii" electrodului în prezenţa urmelor de polisulfură.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

# ASUPRA UNOR PERTURBAŢII ALE OSCILAŢIILOR MOLECULELOR

DE

OTILIA BORNEAS

*Primită la: 27.10.81.*

Cercetări experimentale ale mai multor autori [1], [2] au scos în evidenţă anumite influenţe exterioare asupra polarizabilităţii moleculelor. Încercări de explicaţii teoretice au fost conduse cantitativ pînă la capăt doar în cazul sistemelor echivalente cu un oscilator armonic [3]. Totuşi, aceste fenomene sînt deosebit de importante în chimie [4], astfel încît este evident interesul pe care îl prezintă influenţa exterioară şi asupra unor sisteme mai complicate. O tratare mai largă prezintă mari dificultăţi [3].

Scopul acestui articol, deşi în conexiune cu problema de mai sus, este foarte limitat, anume de a examina pe un model simplu (corespunzător unei molecule biatomice), influenţa unui cîmp exterior dacă oscilatorul se abate de la armonicitate.

Să presupunem că un cîmp electric exterior $\mathcal{E}$ (indiferent de provenienţa lui) este aplicat oscilatorului armonic de masă $\mu$ (masa redusă a moleculei) şi frecvenţă $\omega$.

Atunci ecuaţia lui Schrödinger nerelativistă se scrie pentru acest sistem

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega^2x^2}{2}\psi-qx\mathcal{E}\psi=E\psi \tag{1}$$

unde $q$ este sarcina. Dacă

$$|\,qx\mathcal{E}\,| \ll \left|\frac{\mu\omega^2x^2}{2}\right| \tag{2}$$

putem considera $-qx\mathcal{E}$ drept o perturbaţie.

Conform teoriei perturbaţiilor independente de timp [5], energia de perturbaţie este dată în primă aproximaţie de $W_{nn}$, iar în aproximaţia a doua de $\sum_{k(\neq n)} W_{nk}W_{kn}/(E_n^0-E_k^0)$, unde $W_{nk}$ este matricea perturbaţiei

$$W_{nk}=|\,-qx\mathcal{E}\,|_{nk}=-q\mathcal{E}\,|\,x\,|_{nk}. \tag{3}$$

Dar matricea coordonatei este cunoscută [5]

$$|\,x\,|_{nk}=\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\left(\sqrt{\frac{k}{2}}\,\delta_{k-1\,n}+\sqrt{\frac{k+1}{2}}\,\delta_{k+1\,n}\right), \tag{4}$$

$\delta_{ij}$ fiind simbolul lui Kronecker.

Se vede că $|x|_{nn}=0$, deci corecția la energie în primă aproximație este nulă. Corecția în aproximația a doua este ($W_{nk}=W_{kn}$):

$$\sum_{k(\neq n)} \frac{(W_{nk})^2}{E_n^0-E_k^0} = q^2\mathcal{E}^2 \sum_{k(\neq n)} \frac{\frac{\hbar}{\mu\omega}\left(\sqrt{\frac{k}{2}}\,\delta_{k-1,\,n}+\sqrt{\frac{k+1}{2}}\,\delta_{k+1,\,n}\right)^2}{\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)-\hbar\omega\left(k+\frac{1}{2}\right)} = -\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2} \tag{5}$$

deci are loc o deplasare constantă a nivelelor energetice de vibrație; spectrul de vibrație al moleculei nu se modifică.

Să luăm acum în considerare abaterea de la armonicitate și să punem energia potențială a oscilatorului în orma [6]

$$U(x) = \frac{\mu\omega^2x^2}{2}+\lambda x^3. \tag{6}$$

În acest caz, dacă asupra oscilatorului acționează cîmpul electric exterior $\mathcal{E}$, ecuația lui Schrödinger se scrie

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega^2x^2}{2}\psi+\lambda x^3\psi-qx\mathcal{E}\psi=E\psi. \tag{7}$$

Acum perturbația este

$$W=\lambda x^3-qx\mathcal{E} \tag{8}$$

și matricea perturbației se scrie

$$W_{nk}=|\,\lambda x^3-qx\mathcal{E}\,|_{nk}=\lambda\,|\,x^3\,|_{nk}-q\mathcal{E}\,|\,x\,|_{nk}. \tag{9}$$

Matricea coordonată este dată de (4) iar matricea cubul coordonatei de [6]

$$|\,x^3\,|_{nk}=\left(\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\right)^3\frac{1}{\sqrt{8}}\left[\sqrt{k\,(k-1)\,(k-2)}\,\delta_{k-3,\,n}+\sqrt{9k^3}\delta_{k-1,\,n}+\sqrt{9(k+1)^3}\,\delta_{k+1,\,n}+\right.$$

$$\left.+\sqrt{(k+1)\,(k+2)\,(k+3)}\,\delta_{k+3,\,n}\right]. \tag{10}$$

Așadar în baza formulelor (9), (10) și (4), corecția la energia oscilatorului armonic este

$$\Delta E_n=\sum_{k(\neq n)}\frac{(W_{nk})^2}{E_n^0-E_k^0}=\sum_{k(\neq n)}\frac{1}{\hbar\omega\,(n-k)}\left\{\lambda^2\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^3\frac{1}{8}\left[k\,(k-1)\,(k-2)\,\delta^2_{k-3,\,n}+\right.\right.$$

$$+9k^3\delta^2_{k-1,\,n}+9\,(k+1)^3\,\delta^2_{k+1,\,n}+(k+1)\,(k+2)\,(k+3)\,\delta^2_{k+3,\,n}]+$$

$$+q^2\mathcal{E}^2\frac{\hbar}{\mu\omega}\left[\frac{k}{2}\,\delta^2_{k-1,\,n}+\frac{k+1}{2}\,\delta^2_{k+1,\,n}\right]-\lambda\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{3/4}q\mathcal{E}\,\frac{2}{\sqrt{8}}\left[\frac{3}{\sqrt{2}}\,k^2\delta^2_{k-1,\,n}+\right.$$

$$\left.\left.+\frac{3}{\sqrt{2}}\,(k+1)^2\,\delta^2_{k+1,\,n}\right]\right\}$$

sau în forma finală

$$\Delta E_n=-\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2\mu\omega^2}-\frac{3\lambda}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{3/4}\left[\frac{5\lambda}{4}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^4\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)-q\mathcal{E}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]. \tag{11}$$

Deci raportul între energia de perturbație a oscilatorului anarmonic și aceea a oscilatorului armonic este

$$\varepsilon=1+\frac{6\lambda}{q\mathcal{E}}\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/4}\left[\frac{5\lambda}{4q\mathcal{E}}\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{4}\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right)-\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]. \qquad (12)$$

Se observă că anarmonicitatea are o influență considerabilă

Dacă luăm [6], [7] $\mu\approx10^{-27}$ kg, $\omega\approx10^{14}$ s$^{-1}$, $\lambda\approx10^{-16}$, precum și $\approx10^{-34}$ J s, $q\approx10^{-18}$ C, $\mathcal{E}\approx10^{6}$ V/m, se observă că pentru starea fundamentală, sau pentru numere cuantice de ordinul unităților, paranteza dreaptă din (12) este de ordinul de mărime al unităților, deoarece primul termen este neglijabil. Urmează că $(6\lambda/q\mathcal{E})\,(\mu\omega/\hbar)^{1/4}\approx100$.

Cu toate acestea energia suplimentară rămîne mică în raport cu energia oscilatorului neperturbat. Avem de pildă pentru starea fundamentală $\hbar\omega/2\approx\approx10^{-20}$ J, iar din (5) $q^2\mathcal{E}^2/2\,\mu\omega^2\approx10^{-25}$ J și din (11) $\Delta E_0\approx10^{-23}$ J.

Din formula (12) se vede că modificarea produsă de anarmonicitate crește cu scăderea cîmpului aplicat. În exemplul de mai sus am luat un cîmp mare ; el este mult mai mic dacă provine de la molecule învecinate, deci se obțin efecte încă mai mari.

BIBLIOGRAFIE


1. Johnson D. R., Oudemans G. H., și Cole R. H., J. Chem. Phys., 1960, *33* p. 1310.
2. Orcutt R. H. și Cole R. H., J. Chem. Phys., 1967, *46*, p. 697.
3. Heinrichs J., Chem. Phiys, Lett., 1967, *1*, p. 467.
4. Daudel R., *Les fondaments de la chimie théoretique*, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1956.
5. Born M., *Fizica atomică*, Editura științifică, București, 1973.
6. Blohințev D. I., *Bazele mecanicii cuantice*, Editura tehnică, București, 1954.
7. Jennings K. R., *Structura moleculară*, Editura științifică, București, 1967.


## ON SOME PERTURBATIONS OF THE MOLECULAR OSCILLATIONS


SUMMARY

In the present paper a simple model of oscillator (corresponding to a biatomic molecule) is considered. The change in the influence of an exterior electric field is examined, when the oscillator diverts from harmonicity.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia“ Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 27 (41) Fascicola 1—1982

# HETEROCYCLENSYNTHESEN MIT KOHLENSÄUREDERIVATEN IV. [1]. KINETIK UND MECHANISMUS DER 2-AMINOBENZTHIAZOLBILDUNG AUS o-AMINOTHIOPHENOL UND ARYLCYANATEN

VON

HANS-HORST GLATT, RADU BACALOGLU UND DOINA MUNTEAN

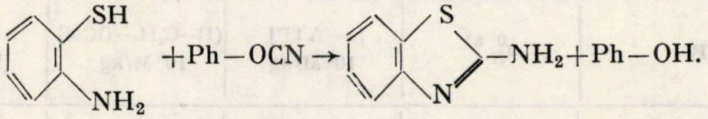
*Eingegangen am 7. 11. 81.*

Die Darstellung des 2-Aminobenzthiazols aus o-Aminothiophenol und Phenylcyanat ist zwar „prinzipiell“ in der Literatur erwähnt [2] wurde jedoch weder synthetisch noch kinetisch untersucht.

Da wir uns in mehreren vorangehenden Arbeiten mit den Reaktionen der Arylcaynate mit 1, 2-Nucleophilen wie z.B. o-Phenylendiaminen [3, 4] und o-Aminophenol [5] beschäftigten, haben wir in der vorliegenden Arbeit auch die Reaktionen des o-Aminothiophenols mit Arylcyanaten sowohl preparativ als auch kinetisch untersucht.

## Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Reaktion des o-Aminothiophenols mit Arylcyanat (molares Verhältnis der Reaktanden 1 : 1) in Petroleter bei Raumtemperatur wurde mit guter Ausbeute 2-Aminobenzthiazol erhalten :




Die Ausführung dieser Reaktion in anderen Lösungsmitteln, wie z.B. in Etyleter, Aceton, Dioxan gibt dieselben Produkte, wobei jedoch die Ausbeuten viel geringer sind, da in diesen letzteren Fällen seine Trennung aus dem Reaktionsgemisch zu einem relativ stark verunreinigtem Rohprodukt führt.

Die Struktur des Produktes wurde durch Elementaranalyse, Schmelzpunktbestimmung und IR-spektroskopische Untersuchung sichergestellt. Auch im Falle der kinetischen Versuche führen die in Dioxan bei 20—45 °C ausgeführten Reaktionen des o-Aminothiophenols (0,09—0,21 M/kg) mit Arylcyanat (0,05—0,19 M/kg) zu denselben Reaktionsprodukten.

Der zeitliche Verlauf der 2-Aminobenzthiazolbildung aus o-Aminothiophenol und Arylcyanat wurde durch Aufzeichnen der IR-Spektren des Reaktionsgemisches und quantitative Auswertung der dem Arylcyanat zuzuschreibenden Bande von 2 250 $cm^{-1}$ (Nitril-Valenzschwingung) verfolgt. Diese von Zeit zu Zeit aufgenommenen Spektren beweisen ein kontinuierliches Verschwinden der Reaktanden — o-Aminothiophenol (zB $\nu_{SH}$ 2 510 $cm^{-1}$) und Phenylcyanat ($\nu_{OCN}$ 2 250 $cm^{-1}$) — und das gleichzeitige Bilden der Produkte — 2-Amino-

benzthiazol (zB 1 575 $cm^{-1}$) und Phenol ($\nu_{OH}$ 3 310 $cm^{-1}$). wobei in keinem der untersuchten Fällen Banden eines eventuellen Zwischenproduktes identifiziert werden konnten. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden anhand eines einfachen bimolekularen Modells berechnet.
Sowie es aus Tab. 1 ersichtlich ist, hängen diese Geschwindigkeitskonstanten nicht vom molaren Verhältnis der Reaktanden ab.

*Tab. 1*

**Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der 2-Aminobenzthiazolbildung aus o-Aminothiophenol und Phenylcyanat bei verschiedenen molaren Verhältnissen, in Dioxan bei 30 °C**

| [o-ATP] $10^2$ M/kg | [PhOCN] $10^2$ M/kg | [o-ATP] [PhOCN] | $k_2$ (kg/Mmin) | $k_2 \pm \sigma$ |
|---|---|---|---|---|
| 17,1 | 17,0 | 1,00 | 0,421 | |
| 18,6 | 18,6 | 1,00 | 0,436 | |
| 15,1 | 15,0 | 1,01 | 0,436 | |
| 17,9 | 14,9 | 1,20 | 0,568 | 0,479±0,005 |
| 20,9 | 14,9 | 1,40 | 0,574 | |
| 9,5 | 5,9 | 1,60 | 0,436 | |

Aus den in Tab. 2 zusammengetragenen Konstanten ist zu entnehmen, dass elektronenanziehende Substituenten am Arylcyanat die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Die entsprechende Hammett-Korrelation ist von folgender Gleichung:

*Tab. 2*

**Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der 2-Aminobenzthiazolbildung aus o-Aminothiophenol und Arylcyanaten in Dioxan bei 30°**

| R– | $\sigma_R^0$ a) | [o–ATP] $10^2$ M/kg | (R–$C_4H_6$–OCN] $10^2$ M/kg | $k_2$ (kg/Mmin) |
|---|---|---|---|---|
| p Cl– | 0,27 | 15,0 | 15,1 | 0,800 |
| H– | 0,00 | 15,1 | 15,0 | 0,436 |
| m $CH_3$– | –0,07 | 15,0 | 15,1 | 0,406 |
| p $CH_3$– | –0,12 | 15,1 | 15,1 | 0,366 |
| p $CH_3O$– | –0,16 | 15,1 | 15,0 | 0,357 |

a) Daten aus l.c. [6].

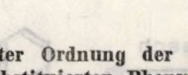
$$\lg k_2 = 0{,}92\ \sigma^\circ - 0{,}32 \quad (r = 0{,}987).$$

Der positive Wert des ρ-Parameters weist auf die Bedeutung des elektrophilen Charakters des Arylcyanates im langsamen Schritt der Reaktion hin, was einem nucleophilen Angriff des o-Aminothiophenols entspricht. Aus den

in Tab. 3. enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten folgt, dass der primäre sterische Hinderungseffekt am Reaktionszentrum grösstenteils durch einen zu der Erhöhung der Elektrophilie des Arylcyanates und so zu einem Reaktionsgeschwindigkeitsanstieg führenden sekundären sterischen Effekt, kompensiert wird.

*Tab. 3*

**Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der 2-Aminobenzthiazolbildung aus o-Aminothiophenol und 2,6-disubstituierten Phenylcyanaten in Dioxan bei 30°**

| R— | [o—ATP] $10^2$ M/kg |  $10^2$ M/kg | $k_2$ (kg/Mmin) | $k_{2\,rel.}$ |
|---|---|---|---|---|
| H— | 15,1 | 15,0 | 0,436 | 1,00 |
| $CH_3$— | 14,5 | 14,6 | 0,311 | 0,71 |
| $(CH_3)_2CH$— | 14,7 | 14,6 | 0,272 | 0,62 |

Geringe sterische Globaleffekte sind Argumente für cyclische Vielzentren-Übergangszustände [7—9].

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 4. zusammengefassten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ermöglicht die Berechnung der scheinbaren Aktivierungsparameter, die ebenfalls in Tab. 4. eingetragen sind.

*Tab. 4*

**Geschwindigkeistkonstanten zweiter Ordnung der 2-Aminobenzthiazolbildung aus o-Aminothiophenol und Phenylcyanat in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen, sowie scheinbare Aktivierungsparameter**

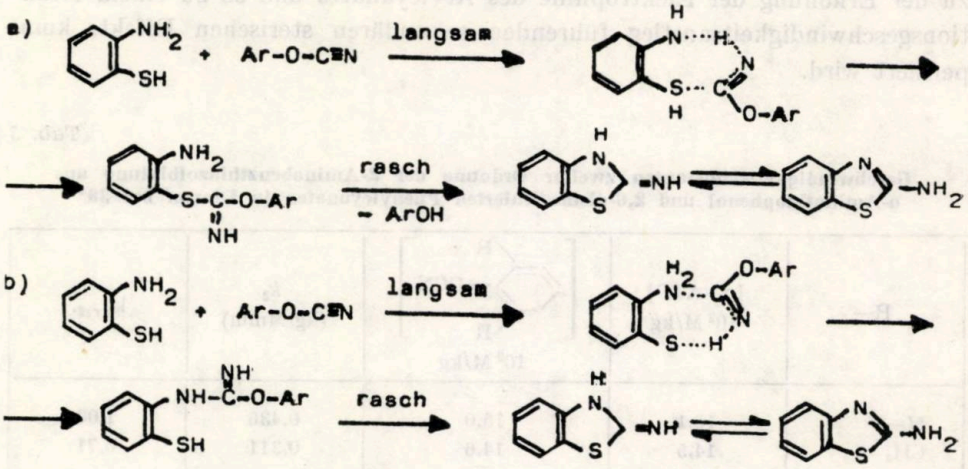
| [o—ATP] $10^2$ M/kg | [PhOCN] $10^2$ M/kg | T (°C) | $k_2$ (kg/Mmin) | $\Delta H^*$ (kJ/M) | $\Delta S^*$ (J/MK) |
|---|---|---|---|---|---|
| 15,1 | 15,0 | 20 | 0,346 | | |
| 15,1 | 15,0 | 30 | 0,436 | 18.1ş | —158,5 |
| 15,2 | 15,7 | 45 | 0,669 | | |

Der relativ kleine Betrag der scheinbaren Aktivierungsenthalpie weist auf eine gute Kompensierung der Brechungs- und Bildungsenergien der chemischen Bindungen im Übergangszustand hin.

Die sehr kleine scheinbare Aktivierungsentropie deutet auf einen Übergangszustand von hoher Ordnung im Vergleich zum Ausgangszustand hin.

Die scheinbaren Aktivierungsparameter sind in gutem Einklang mit den für den Fall der Sechszentren-Übergangszustände durchlaufenden Reaktionen bestimmten Werten [9—11].

Anhand der dargebrachten experimentellen Befunden wird folgender Reaktionsmechanismus wahrscheinlich :




Da die Cyclisierungsreaktion einen raschen Folgeprozess darstellt, kann anhand der experimentellen Daten nicht entschieden werden ob der elektrophile Angriff des Arylcyanates im langsamen Schritt am Schwefelatom oder Stickstoffatom stattfindet.

**Beschreibung der Versuche**

*Substanzen und Lösungsmittel.* o-Aminothiophenol war ein Handelsprodukt (Eastman-Kodak), das durch Destillieren gereinigt wurde.

Die Arylcyanate wurden anhand üblicher Methoden dargestellt und gereinigt [12—15].

Dioxan wurde über Natrium am Rückfluss gekocht und anschliessend destilliert.

*2-Aminobenzthiazol* : Ein aus 11,2 mMol o-Aminothiophenol und 10 ml Petroleter gebildetes Gemisch wurde bei Raumtemperatur und unter kräftigem Schütteln mit 11,2 mMol Phenylcyanat in 4 ml Petroleter behandelt. Nach dem Abklingen der Reaktionswärme wurde noch eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt und nachher über Nacht aufbewahrt. Das hellgelbe Rohprodukt wird abgesogen, zweimal mit je 8 ml Petroleter gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Kristalle mit charakteristischem Phenolgeruch, werden in 50 ml kochender 2%-iger NaOH-Lösung gelöst. Durch Abkühlen des Gemisches fallen farblose Nadeln aus, die abgefiltert und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute an reinem 2-Aminobenzthiazol beträgt 78% (F : 131—132° 129° 16 ; $C_7H_6N_2S$ M=150,14 berechnet : %C 56, 00 %H 4,03 %N 18,66 ; gefunden : %C 55,71 %H 4,06 %N 18,17 ; IR ($cm^{-1}$) : $NH_2$ 3 388, 3 264, 1 637 615 ; C—N 1 300 ; Benzthiazolsystem : 1 359, 1 280, 900, 837).

**Kinetische Versuche**

Zum Zeitpunkt Null der Reaktion wurde eine bei der Bestimmungstemperatur thermostatierte dioxanische Lösung von o-Aminothiophenol mit einer thermostatierten Arylcyanatlösung in Dioxan innig vermischt und in die thermostatierte mit Si-Fenstern versehene IR-Küvette eingeführt. Von Zeit zu Zeit

wurde das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgezeichnet. Anhand des Grundlinienverfahrens wurde die $\nu_{OCN}$-Bande von 2 250 $cm^{-1}$ des verschwindenden Arylcyanates quantitativ ausgewertet. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden aus der Extinktion-Zeit-Abhängigkeit mit Hilfe eines einfachen bimolekularen Rechenmodells berechnet und entsprechen für Umsetzungen von bis zu 85—90%.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spekord IR 75 (Carl Zeiss Jena) aufgezeichnet.

## LITERATURÜBERSICHT


1. III.-te Mitt.: H.-H. Glatt, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, S. A. Saleh, F. Szeibert und D. Szeibert, Bul. şt. tehn. P. P. „Traian Vuia", Ser. Chim., *1981* unter Druck.
2. E. Ggrigat, Angew. Chem., *84*, 1008 (1972).
3. I. Bacaloglu, T. T. Ky, H.-H. Glatt, C. Boeriu, H. Graubaum C. Csunderlik, R. Bacalogl'u şi D. Martin, Bul. şt. tehn. I. P. Iaşi *1980*, unter Druck.
4. H. H. Glatt, I. Bacaloglu, T. T. Ky, C. Boeriu, R. Bacaloglu, D. Martin und H. Graubaum, J. prakt. Chem., *322*, 1053 (1980).
5. I. Bacaloglu, T. T. Ky, H. H. Glatt, C. Boeriu, R. Bacaloglu und D. Martin, Rev. Roum. Chim., *26*, 1135 (1981).
6. J. F. Leffrel und E. Grundwald in „Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York 1963.
7. D. Martin, K. Nadolski, R. Bacaloglu und I. Bacaloglu, J. prakt, Chem., *313*, *58* (1971).
8. I. Bacaloglu, K. Nadolski, R. Bacaloglu und D. Martin, J. prakt. Chem., *313*, *839* (1971).
9. I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin und K. Nadolski, J. prakt. Chem., *316*, *529* (1974).
10. R. Bacaloglu, D. Martin, K. Oehler und I. Bacaloglu, J. prakt. Chem., *317*, 601 (1975).
11. I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin şi H. J. Birkhahn, J. prakt. Chem. *317*, *214* (1975).
12. D. Martin, Chem. Ber., *97*, 2689 (1964).
13. D. Martin und M. Bauer, Org. Synth., *1981* unter Druck.
14. E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber., *97*, 3012 (1964).
15. D. Martin und R. Bacaloglu in „Organische Synthesen mit Cyansäureestern", Academie-Verlag, Berlin 1980.
16. W. Ried und E. Schmidt, Ann. Chem., *676*, 114 (1974).

# SINTEZE DE COMPUȘI HETEROCICLICI CU DERIVAȚI DE ACID CARBONIC IV. CINETICA ȘI MECANISMUL REACȚIEI DE FORMARE A 2-AMINOBENZTIAZOLULUI DIN O-AMINOTIOFENOL ȘI CIANAȚI DE ARIL


## REZUMAT

Se descrie sinteza 2-aminobenztiazolului din o-aminotiofenol și cianat de fenil. Cinetica relațiilor o-aminotiofenolului cu cianații de aril se urmărește prin spectroscopie de IR. Pe baza influienței raportului molar al reactanților, al efectelor electronice și sterice din cianatul de aril asupra vitezei de reacție cît și pe baza parametrilor aparenți de activare, devine probabil un mecanism de reacție care constă în atacul electrofil lent al cianatului de aril la o-aminotiofenol, decurgînd peste o stare de tranziție ciclică policentrică.

**Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara**

SERIA CHIMIE

**Tom 27 (41)** **Fascicola 1—1982**

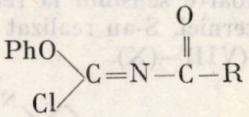
# SINTEZE DE COMPUŞI HETEROCICLICI CU DERIVAŢI DE ACID CARBONIC. V. [1]. SINTEZA CLORURILOR ACIZILOR N-MONOCLORACETIL- ŞI N-TRICLORACETIL- FENOXI-IMINOCARBONICI ŞI TRANSFORMAREA ACESTORA CU NUCLEOFILI BIFUNCŢIONALI ÎN COMPUŞI HETEROCICLICI

DE

MARIA NUŢIU, R. BACALOGLU, E. COSMA şi GH. FĂGĂDAR

*Primită la redacţie : 11.10.81*

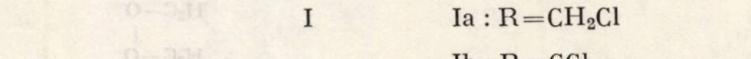
Iminoclorurile N-acilate ale esterilor carbonici aromatici (I) posedă două grupări foarte reactive : gruparea cloriminică şi gruparea carbonil amidică, ambele uşor scindabile prin atac nucleofil la atomul de carbon. Se pot realiza astfel substituţii ale atomului de halogen urmate de ciclizări, fie prin eliminare de fenol, fie prin eliminare de apă [2—5].



I

În continuarea studiilor anterioare [1], s-a urmărit obţinerea aducţilor cianatului de fenil cu clorurile acizilor monoclor- şi tricloracetic şi utilizarea acestor aducţi la sinteza unor combinaţii heterociclice.

Prin adiţia clorurilor acide la cianat de fenil [reacţia (1)], s-au obţinut N-cloracetil şi N-tricloracetil-iminoclorurile esterului fenilic al acidului carbonic (compuşii Ia şi Ib) :

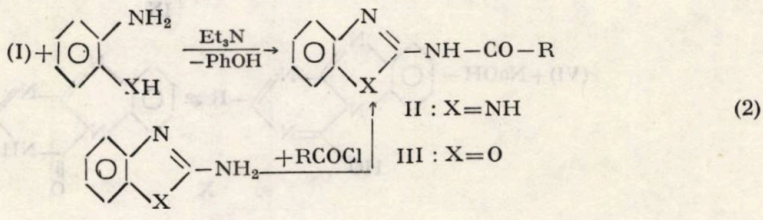


(1)

I Ia : R = $CH_2Cl$

Ib : R = $CCl_3$

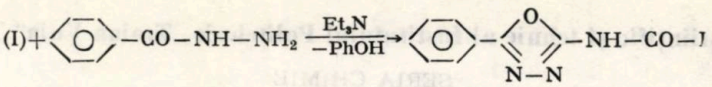
Reacţiile acestor aducţi cu nucleofili bifuncţionali, în mediu bazic, au condus la compuşi heterociclici din clasa azolilor (benzimidazoli, benzoxazoli, oxadiazoli), conform reacţiilor (2)—(5).



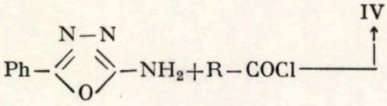
II : X = NH

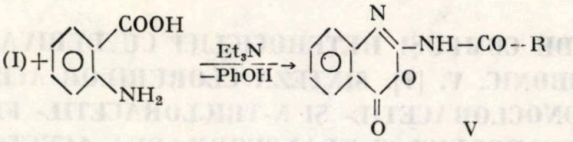
III : X = O

(2)

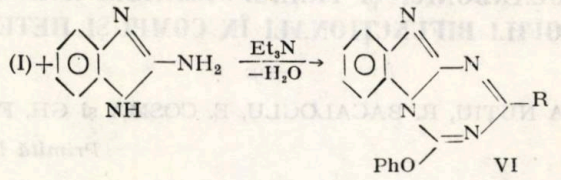


(3)





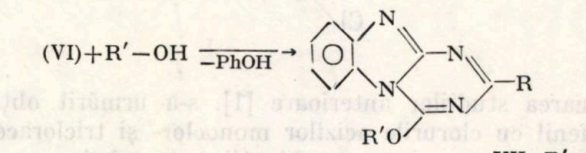
(4)



(5)

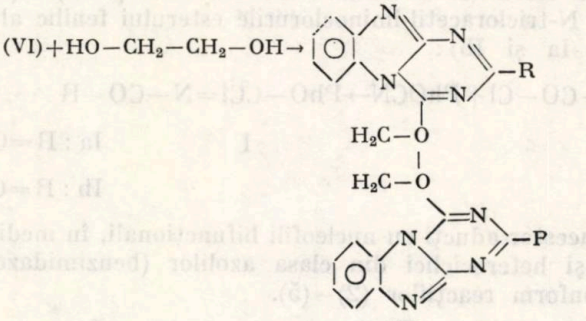
Urmînd calea de ciclizare ce implică eliminarea fenolului, s-au obținut compușii (II)—(VI), atît pentru $R=CH_2Cl$, cît și pentru $R=CCl_3$.

Printr-o ciclizare ce implică eliminare de apă, între 2-aminobenzimidazol și aductul (I) (reacția 5) s-a realizat o structură triciclică condensată (VI), obținîndu-se 2-clormetil- și 2-triclormetil-4-fenoxi-5-triazin-[1, 2a]-benzimidazol. Acești produși sînt foarte sensibili la reacții de substituție a grupării fenoxi cu nucleofili mai puternici. S-au realizat pe această cale reacțiile (6)—(8), obținîndu-se compușii (VII)—(X).



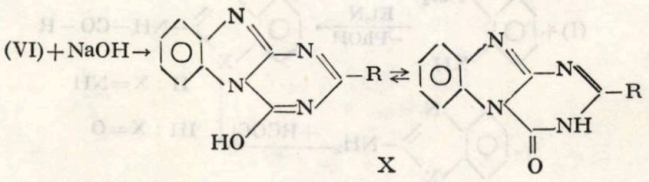
(6)

VII $R'=C_2H_5$,
VIII $R'=n-C_4H_9$



(7)

IX



(8)

X

Obținerea combinațiilor heterociclice pe această cale prezintă avantajul unor condiții de lucru deosebit de blînde, precum și cel al accesibilității materiilor prime.

Combinațiile obținute au fost analizate și caracterizate structural iar unele dintre ele (II—IV) au fost sintetizate, în scopul demonstrării identității lor, și prin acilarea directă a compușilor 2-amino-heterociclici.

Aciliminoclorurile esterului fenilic al acidului carbonic (Ia și Ib) prezintă în spectrele IR benzile specifice grupelor carbonil ($\nu_{C=O}$ : 1 720 $cm^{-1}$, respectiv 1 750 $cm^{-1}$), imino ($\nu_{C=N}$ : 1 670 $cm^{-1}$, respectiv 1 660 $cm^{-1}$), ester ($\nu_{C-O-C}$ : 1 100, 1 180 $cm^{-1}$, respectiv 1 140, 1 180 $cm^{-1}$), precum și cele ale scheletului aromatic (1 480, 1 585 $cm^{-1}$, 780, respectiv 740 $cm^{-1}$) și alifatic ($\nu_{C-H}$ : 2 940 $cm^{-1}$, $\delta_{CH}$ : 1 280 $cm^{-1}$, $\nu_{C-Cl}$ : 680 $cm^{-1}$).

În spectrele de absorbție în infraroșu ale 2-acilamino-benzazolilor II—III se înregistrează benzile caracteristice vibrației de valență carbonilice la 1 630 $cm^{-1}$ pentru IIa, 1 620 $cm^{-1}$ pentru IIb, 1 680 $cm^{-1}$ pentru IIIa și 1 640 $cm^{-1}$ pentru IIIb. Vibrațiile $\nu_{N-H}$ se înregistrează la 3 290 $cm^{-1}$ pentru IIa și IIb, 3 220 $cm^{-1}$ pentru IIIa și 3 280 $cm^{-1}$ pentru IIIb ; $\delta_{HN}$ apare la 1 460 $cm^{-1}$ pentru IIa și IIIa, la 1 470 și 1 480 $cm^{-1}$ pentru IIb și respectiv IIIb. Vibrațiile de schelet ale inelului heterociclic apar la 1 575, respectiv 1 540 $cm^{-1}$ în cazul imidazolilor IIa și IIb și la 1 620, respectiv 1 590 $cm^{-1}$ în cazul oxazolilor IIIa și IIIb.

Spectrele RMN prezintă semnalele celor patru protoni aromatici sub formă de multiplet la o deplasare chimică de 7,31—7,14 ppm, semnalul protonului amidic ca singlet la $\delta$=7,87 ppm (IIa), respectiv 7,67 (IIIa) și singletul corespunzător celor doi protoni din gruparea clormetil la 4,01 ppm (IIa), respectiv 4,38 (IIIa).

În spectrele de UV se observă influența batocromă exercitată de gruparea triclormetil, comparativ cu gruparea clormetil. Astfel, soluțiile în etanol ale compușilor IIa și IIIa prezintă absorbții la $\lambda$ max. 263 nm. și respectiv 287 nm, iar ale compușilor IIb și IIIb la $\lambda$ max. 307,5 nm și respectiv 301 nm.

Spectrele IR ale 2-acilamino-5-fenil-1,34-oxadiazolilor IVa și IVb prezintă de asemenea benzile caracteristice structurii amidice ($\nu_{C=O}$ : 1 730 $cm^{-1}$ la IVa și 1 610 $cm^{-1}$ la IVb ; $\nu_{L-H}$ : 3 130 $cm^{-1}$ și respectiv 3 180 $cm^{-1}$ la IVb ; $\delta_{NH}$ : 1 450 $cm^{-1}$ și respectiv 1 440 $cm^{-1}$), nucleului oxadiazolic ($\nu_{C=N}$ : 1 580 $cm^{-1}$ ; și $\nu_{C-O-C}$ : 1 280, 1 160 $cm^{-1}$ pentru IVa și 1 250, 1 010 $cm^{-1}$ pentru IVb), precum și ale nucleului benzenic monosubstituit (720 $cm^{-1}$).

Spectrele RMN ale acestor doi compuși prezintă multipletul corespunzător celor cinci protoni aromatici la o deplasare chimică $\delta$ 8,10—7,70 ppm (doi protoni) și 7,68—7,30 ppm (3 protoni). În spectrul oxadiazolului IVa apare și semnalul singlet corespunzător celor doi protoni din gruparea cloracetil la $\delta$ 4,38 ppm.

Soluțiile etanolice ale acestor doi compuși absorb în UV la $\lambda_{max}$=275 nm în cazul IVa și 299 nm pentru IVb.

In spectrul IR al 2-(N-cloracetilamino)-benz-1,3-oxazin-4-onei V apare, pe lîngă banda carbonilului amidic de la 1 720 $cm^{-1}$, o bandă la 1 700 $cm^{-1}$ ce aparține frecvenței $\nu_{C=O}$ din inel. De asemenea se identifică structura C—O—C din inelul oxazinic prin absorbțiile întinse de la 1 250 și 1 060 $cm^{-1}$. În spectrul RMN se identifică cele două tipuri de protoni aromatici : un multiplet la $\delta$ 7,92 ppm (2 protoni) și altul la 7,5 ppm (doi protoni), precum și cei doi protoni alifatici din grupa cloracetil, prin semnalul singlet de la 4,75 ppm

Derivații 2-clormetil- și 2-triclormetil-s-triazin-[1, 2a]-benzimidazolici substituiți în poziția 4 cu grupe fenoxi (VIa și VIb), etoxi (VII), butoxi (VIIIa și

VIIIb) și hidroxi (X), prezintă în spectrele de infraroșu benzile scheletului azolic (1 620, 1 510 $cm^{-1}$ pentru VIa, VII și VIIIa, 1 660, 1 510 $cm^{-1}$ pentru VIb, 1 600, 1 510 $cm^{-1}$ pentru VIIIb și 1 510 pentru X), ale frecvențelor de vibrație $\nu_{C=N}$ (1 590 $cm^{-1}$ pentru VIa, VII, VIIIa și X, respectiv 1 600, 1 700 $cm^{-1}$ pentru VIb și VIIIb) și $\delta_{C-N}$ la 1 230 $cm^{-1}$ în toate cazurile. Inelul benzenic se identifică prin benzile de schelet de la 1 460 $cm^{-1}$, respectiv prin banda specifică derivaților 1,2-disubstituiți de la 800 $cm^{-1}$. Toți acești compuși prezintă în spectru banda vibrației de valență $\nu_{C-O-C}$ (1 210 $cm^{-1}$ la VIa și VIII, 1 220 la VIb, VIIIa, VIIIb și X). La derivații 4-etoxi- și 4-butoxi-substituiți apar și benzile determinate de catena alifatică ($\nu_{C-H}$: 2 920, 2 950 $cm^{-1}$; $\delta_{C-H}$: între 1 380 și 1 300 $cm^{-1}$). Banda de la 1 680 $cm^{-1}$ din spectrul compusului X indică prezența grupei C=O, deci existența unei tautomerii hidroxi-carbonilice.

Spectrele RMN confirmă și ele structurile acestor combinații. În spectrul compusului VIa cei nouă protoni aromatici prezintă un multiplet a cărui deplasare chimică se situează între 8,00—7,20 ppm, precum și semnalul singlet corespunzător celor doi protoni alifatici la 4,62 ppm. La derivații 4-etoxi și 4-butoxi apar și semnalele protonilor alifatici: $CH_3$ ca triplet la $\delta$ 1,75 ppm și $CH_2$ cuadruplet la $\delta$ 4,75 ppm pentru VII; $CH_3$-triplet la 0,92 ppm, $-CH_2-CH_2-$ sub forma a două multiplete la $\delta$ 1,47 și 1,90 ppm și $CH_2-O$ ca triplet la $_5\delta$ 4,72 ppm pentru VIIIa.

În ultraviolet, soluțiile etanolice ale acestor compuși prezintă următoarele maxime de absorbție: 247 nm — VIa; 236 nm — VIb; 245 nm — VII; 325 nm — VIIIa; 227 nm VIIIb; 312 nm — X.

Structura bis —(2-clormetil-[1, 2a]—benzimidazol-s-triazin-4-etilenglicol dieterului IX este confirmată de spectrele IR și RMN. Menționăm semnalele RMN: multipletul de la $\delta$ 7,55 ppm corespunzător celor 8 protoni aromatici, singletul de la 4,65 ppm corespunzător celor 4 protoni alifatici din cele două grupe clormetil și tripletul de la 3,55 ppm pentru cei 4 protoni din puntea dieterică a etilenglicolului.

## Partea experimentală

La obținerea N-acil-iminoclorurilor esterului fenilic al acidului carbonic (Ia și Ib) s-a ținut seama de indicațiile generale din literatură [6], indicații ce au doar caracter orientativ. Pentru a evita trimerizarea cianatului de fenil, este necesară respectarea riguroasă a unor condiții optime. Condițiile cele mai avantajoase de lucru sînt prezentate mai jos.

*Ia*: Peste 6,21 g (0,055 moli) clorură de cloracetil aflată într-un balon prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare și agitator, se picură 6,6 g (0,055 moli) cianat de fenil în decurs de 30 minute, păstrînd temperatura la 22 °C. Se menține la această temperatură, sub agitare, încă 3 ore, după care lichidul vîscos format poate fi purificat prin distilare la presiune redusă, sau se utilizează ca atare. Prin încălzire, chiar la un vid avansat, produsul se descompune în bună parte. Randamentul în produs brut a fost de 60%.

*Ib*: Într-o soluție de 5,10 g (0,028 moli) clorură de tricloracetil și 15 ml toluen anhidru se picură, sub agitare, la temperatura ambiantă, 3,35 g (0,028 moli) cianat de fenil, timp de 10 minute. Apoi amestecul se încălzește la reflux timp de două ore, după care se supune purificării prin distilare la presiune scăzută. Se obțin 6 g (70% din teorie) produs lichid incolor, ce fierbe la 155—160 °/10 mm Hg.

Ambele produse se pot păstra numai în fiole bine închise.

*2-Cloracetilaminobenzimidazol* (*IIa*). Peste o soluție de 1,745 g (0,0161 moli) o-fenilendiamină și 1,632 g (0,0161 moli) trietilamină în 15 ml dioxan anhidru, răcită la —5 °C, se picură sub agitare o soluție de 3,75 g (0,0161 moli) Ia în 5 ml dioxan, timp de 20 minute, menținînd temperatura constantă. Se formează un precipitat care se lasă în amestecul de reacție, în vas perfect închis, pînă a doua zi, cînd se spală bine cu apă. Se recristalizează din acetonă. Se obțin 1,9 g (randament 56%) produs purificat cu punct de topire 141 °C.

*2-Tricloracetilamino-benzimidazolul* (*IIb*) se obține ca și IIa, cu randament de 60%. Produsul galben poate fi încălzit pînă la 260°, după care începe să se descompună.

*2-Cloracetilamino-benzoxazol* (*IIIa*) : Peste o soluție de 1,667 g (0,0153 moli) o-aminofenol și 1,54 g (0,0153 moli) trietilamină în 15 ml dioxan anhidru se picură sub agitare o soluție de 3,55 g (0,0153 moli) Ia în 5 ml dioxan anhidru, menținîndu-se temperatura între —4—0 °C. Picurarea durează cca 30 minute. Se lasă amestecul de reacție la temperatura ambiantă, în vas perfect închis, pînă a doua zi, pentru perfectarea reacției. Precipitatul galben format se spală cu apă și se recristalizează din acetonă. Se obțin 2,7 g produs purificat (randament 84%), ce topește la 167—168 °C.

Și în acest caz formarea compusului a fost verificată prin comparare cu produsul acilării directe a 2-imino-benzoxazolului.

*2-Tricloracetilamino-benzoxazolul* (*IIIb*) obținut ca mai sus, cu randament de 60%, topește între 238—239°.

*2-Cloracetilamino-5-fenil-1, 3, 4-oxadiazol* (*IVa*). O soluție formată din 5 ml dioxan anhidru și 3,9 g (0,0168) moli Ia se picură peste o suspensie răcită la —8°, formată din 2,286 g (0,0168 moli) hidrazidă benzoică și 1,698 g (0,0168 moli) trietilamină în 12 ml dioxan anhidru. Se formează imediat un precipitat alb, abundent, care se separă și se purifică prin recristalizare din acetonă. Se obțin 2,4 g (62%) produs pur, cu punct de topire 216—217 °C.

Acest produs a fost sintetizat și prin acilarea 2-amino-5-fenil-1,3,4-oxadiazolului obținut pe calea descrisă în literatură [7], produsele dovedindu-se identice.

*2-Tricloracetilamino-5-fenil-1, 3, 4-oxadiazolul* (*IVb*). Se obține ca și IVa, cu randament de 72%. Produsul topește la 246—247 °C.

*2-Cloracetilamino-benz-1, 3-oxazin-4-onă* (*V*). În condițiile descrise pentru sinteza a II-a se condensează la cu acid antranilic, obținîndu-se un produs cristalin ce topește la 174—175 °C. Randamentul este de 59%.

*2-Clormetil-4-fenoxi-s-triazin-* [*1, 2a*]*-benzimidazol* (*VIa*). Acest produs se obține din cantități echimoleculare de 2-amino-benzimidazol, Ia și trietilamină, în condițiile descrise la IIa. Produsul galben obținut după recristalizare din acetonă topește la 183—184°. Randamentul este de 78%.

*2-Triclormetil-4-fenoxi-s-triazin-* [1, *2a*]*-benzimidazolul* (*VIb*). se obține în același mod, cu randament de 81%. Produsul cristalin alb se topește cu descompunere la 215 °C.

*2-Clormetil-4-etoxi-5-triazin-* [*1, 2a*]*-benzimidazol* (*VII*). Se dizolvă la cald 0,57 g (0,0018 moli) VIIa în 25 ml etanol, și se încălzește la reflux timp de 1,5 ore. La răcire precipită produsul care se separă și se recristalizează din etanol. Randament : 80%, punct de topire : 142—143 °C.

*2-Acil-4-butoxi-5-triazin-* [*1, 2a*]*-benzimidazolii VIIIa și VIIIb*. Se obțin în același mod ca și VII, înlocuind etanolul cu butanolul și prelungind timpul de reacție la 4 ore. Randamentul este 95%. Punctul de topire pentru VIIIa este de 86—87° ; VIIIb se descompune peste 270°.

*4, 4'-Bis-[2 clormetil-[1, 2a]-benzimidazol-5-triazin]- etilenglicol-dieter.* (IX). Se tratează 1,1 g (0,0035 moli) VIa cu 0,21 g (0,0035 moli) etilenglicol în 20 ml dioxan şi se încălzeşte la reflux 3 ore. Precipitatul de culoare brună se recristalizează din acetonă, obţinîndu-se un produs portocaliu, cu punct de topire 182°. Randamentul este de 90%.

*2-Clormetil-4-hidroxi-s-triazin-[1, 2a]-benzimidazol (X).*

Se amestecă o soluţie de 0,192 g (0,0048 moli) NaOH în 5 ml apă şi 1,5 g (0,0048 moli) VIa în 20 ml dioxan şi se încălzeşte la reflux timp de o oră. Produsul format se recristalizează din dioxan. După purificare se prezintă sub formă de cristale galben-brune, ce se descompun peste 260 °C.

BIBLIOGRAFIE


1. Nota II: H. H. Glatt, M. Nuţiu, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, V. Toader, E. Cosma şi Gh. Făgădar, Bul. şt. şi tehnic al I. P. „Traian Vuia" Timişoara, sub tipar.
2. D. Martin şi R. Bacaloglu, „Organische Synthesen mit Cyansäureestern", Akademie Verlag, Berlin 1980, p. 131.
3. E. Grigat şi R. Pütter, Brevet R.F.G., 1.956.510 (1969).
4. E. Grigat, Angew. Chem., **84**, 1008 (1972).
5. D. Martin şi H. Graubaum, J. prakt. Chem. **321**, 379 (1979).
6. E. Grigat şl R. Pütter, Brevet R.F.G., 1.768.678 (1968).
7. H. Glatt şi R. Bacaloglu, Bul. şt. şi tehnic la I.P. „Traian Vuia" Timişoara, sub tipar.


## SYNTHESES OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS WITH CARBONIC ACID DERIVATIVES. V. SYNTHESES OF N-MONOCHLOR AND N-TRICHLORACETYL-FENOXY-IMINO-CARBONIC CHLORIDES AND THEIR REACTIONS WITH DIFUNCTIONAL NUCLEOPHILES TO HETEROCYCLIC COMPOUNDS.


ABSTRACT

The syntheses of N-acyl-fenoxy-imino-carbonic chlorides and their reactions with aromatic ortho-disubstituted nucleophyles are presented. There were obtained some heterocyclic compounds, as: 2-acylamino-benzimidazols and oxazols, 2-acylamino-1,3,4-oxadiazols and 2-acylamino-4-phenoxy (alcoxi)-s-triazino-[1,2a]-benzimidazoles.

# BULETINUL ŞTIINŢIFIC ŞI TEHNIC
# AL
# INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA”
# TIMIŞOARA

## Seria Chimie

**Tomul 27 (41)** **Fascicola 2**

**IULIE — DECEMBRIE**
**1982**

## COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. COLETA DE SABATA, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Prof. em. dr. doc. ing. GHEORGHE SILAȘ - redactor șef, Acad. prof. dr. doc. ing. IOAN ANTON, Prof. em. ing. CONSTANTIN AVRAM m. c. al Acad. R. S. R., Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Prof. dr. BORISLAV CRSTICI, Prof. dr. ing. TOMA DORDEA, Prof. dr. ing. FRANCISC KOVÁCS, Acad. prof. dr. ing. DAN MATEESCU, Prof. dr. ing. TIBERIU MUREȘAN, Conf. dr. ing. TRAIAN NICOARĂ, Conf. dr. ing. IOAN NIȚĂ, Prof. em. dr. ing. GHEORGHE SAVII, Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN ȘORA, Prof. dr. ing. LIVIU BRÎNDEU - secretar de colegiu

## COMITETUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Șef lucr. dr. MARIA NUȚIU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI - redactor responsabil, Prof. dr. ing. PETRU TRIBUNESCU - redactor responsabil adj; Conf. dr. ing. RADU BACALOGLU, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Prof. dr. ing. ZENO GROPȘIAN, Prof. dr. doc. GHEORGHE OSTROGOVICH - m. c. al Acad. R. S. R., Conf. dr. ing. ROMULUS PALEA, Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Conf. dr. ing. VIRGINIA MANOVICIU - secretar redacție

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# S U M A R

## TEHNOLOGIE CHIMICA

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh:
"Contribuţii la studiul optimizării fazei de filtrare şi spălare a fosfoghipsului în industria acidului fosforic.I. Influenţa impurităţilor asupra habitusului cristalin al sulfatului de calciu." 1

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh:
"Contribuţii la studiul optimizării fazei de filtrare şi spălare a fosfoghipsului în industria acidului fosforic.II. Influenţa adaosului de substanţă tensioactivă asupra habitusului cristalin al fosfoghipsului". 7

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh:
"Contribuţii la studiul optimizării fazei de filtrare şi spălare a fosfoghipsului în industria acidului fosforic.III. Relaţii între structura cristalină a fosfoghipsului şi habitusul cristalin îmbunătăţit sub influenţa unor adaosuri". 15

Becherescu D.,Gagea Lucia,Ivan Elisabeta:
"Cercetarea unor soluţii solide pe bază de bioxid de zinconiu". 23

Tăvală T.P.,Savii Cecilia,Balint Agneta,Becherescu D.:
"Studiul spectroscopic în infraroşu şi vizibil al unor pigmenţi în sistemul $NiO-TiO_2-aM_xO_y$". 29

Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.:
"Cercetări de laborator asupra procesului de hidroliză a ureei". 35

Nanu I. ,Ciopor Rozalia,Sărăcovan I.,Rogna Margareta:
"Studiul pe modele de polimeri al corelaţiei structură chimică - proprietăţi fotoelastice.II.Sinteza plăcilor de copolimeri ai metacrilatului de metil cu comonomeri tetrafuncţionali". 41

Manoviciu Virginia,Manoviciu I.,Coşeriu Carolina:
"Cercetări asupra unor plastifianţi inverşi.VI.Diesterii unor dioli cu acidul 2-metil-fenoxiacetic". 47
Manoviciu Virginia,Manoviciu I.,Secoşan E.;
Coşeriu Carolina:
"Cercetări asupra unor plastifianţi inverşi.VII.Diesterii unor dioli cu acidul 4- şi 3-metil-fenoxiacetic". 53

INGINERIE CHIMICA

Mayer Marta,Medeleanu Minodora,Sora Mariana,Kohn D.,
Miloş M.:
"Contribuţii la studiul procesului de granulare-uscare în strat fluidizat a ureo şi nitrofosfaţilor de amoniu". 59
Perju Delia,Todincă T,Dobroi Lucia:
"Utilizarea procedeului cu strat limită termic la măsurarea debitelor mici de lichide anorganice şi organice". 65

CHIMIE FIZICA - ELECTROCHIMIE

Golumbioschi F.,Rădoi I.,Nemeş Maria:
"Contribuţii la studiul rezistenţei la coroziune a unor aliaje de plumb". 71
Radovan C.,Poraicu Maria:
"Consideraţii de detaliu privind efectul variaţiei amplitudinii respectiv frecvenţei la un electrod cilindric vibrat perpendicular pe axa sa". 77
Idiţoiu Cornelia,Segal E.,Pommersheim A.,
Alexandrescu C:
"Studiul comportării termice a unor cationiţi în regim dinamic.IV.Evaluarea parametrilor cinetici pentru procesul de deshidratare neizotermă". 83
Vlădea R.,Ciucanu I.:
"Calculul selectivităţii catalizatorilor în hidrogenarea uleiurilor vegetale". 89

CHIMIE ORGANICA

Cotarcă L.,Bacaloglu R.:
"Analiza prin cromatografie gaz-lichid a cloracetonitrililor". 95
Glatt H.,Bacaloglu R.,Csunderlik C.,Brekner M.:
"Acilarea unor heterociclii cu derivaţi ai acidului carbonic 6.Reacţiile unor n-heterociclii cu izocianat de fenil şi caracterizarea spectroscopică a produşilor". 99

The Scientific and Technic Bulletin
of
the Polytechnic Institute "Traian Vuia" of Timişoara
Tome 27(41) CHEMICAL 1982

## S U M M A R Y

### CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh:
"Contributions to the study of the phosphogypsum filtration optimization in the phosphoric acid industry.I.The influence of impurities on the crystallin habit of calcium sulfate". 1

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh:
"Contributions to the study of the phosphogypsum filtration optimization in the phosphoric acid industry.II.The influence of a tensioactive additive on the phosphogypsum crystallin habit". 7

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Roth Gh.,Sayti L.
"Contributions to the study of the phosphogypsum filtration optimization in the phosphoric acid industry.III.Relations between the crystallin habit improved under the influence of some additives" 15

Becherescu D.,Gagea Lucia,Ivan Elisabeta:
"Research of some solid solutions an base of the zirconium dioxide (I)". 23

Tăvală T.P.,Savii Cecilia,Balint Agneta,Becherescu D.:
"Spectroscopic study in infrared and visible of some pigments in the $NiO-TiO_2-aM_xO_y$ system" 29

Iovi A.,Urdea V.,Pârlea G.:
"Laboratory researches on the hydrolyses procees of urea I " 35

Nanu I. ,Ciopor Rozalia,Sărăcovan I.,Rogna Margareta:
"Study regarding the corelation of the chemic al t structure and photoelastic properties,based on polymer models. II.Synthesis of copolymer plates of methyl methacrylate with tetrafunctional comonomers". 41

Manoviciu Virginia,Manoviciu I.,Coşeriu Carolina:
"Researches about inverse plasticizers.VI.Diesters

of some diols with 2-methyl-phenoxyacetic acid". 47

Manoviciu Virginia,Manoviciu I.,Secoşan E.,
Coşeriu Carolina:
"Researches about inverse plasticizers.VII.Diesters of some diols with 4- and 3-methyl-phenoxyacetic acid". 53

CHEMICAL APPARATURES AND PROCESSES ENGINEERING

Mayer Marta,Medeleanu Minodora,Sora Mariana,Kohn D.,
Miloş M.:
"Contributions to the study of granulation-drying process in fluidized bed of the ureo- and nitro-ammoniumphosphates". 59

Perju Delia,Todincă T.,Dobroi Lucia:
"The use of the procedure with thermal limiting layer for the measurement of small inorganic and organic liquid flows". 65

ELECTROCHEMISTRY AND PHYSICAL CHEMISTRY

Golumbioschi F.,Rădoi I.,Nemeş Maria:
"Contributions to the study of the corrosion rezistance of some lead alloys" 71

Radovan C.,Poraicu Maria:
"Detailed considerations on the efects of amplitude and/or frequensy variations in the case of a perpendicular on his axis vibrated electrode". 77

Idiţoiu Cornelia,Segal E.,Pommersheim A.,
Alexandrescu C.:
"The thermal behaviour study of some cation exchanges under dynamic conditions.IV.Kinetic parameters estimation for the nonizothermal dehydration process". 83

Vlădea R.,Ciucanu I.;
"Computation of Catalyst Selectivities in the Hydrogenation of Vegetal Oils". 89

ORGANIC CHEMISTRY

Cotarcă L.,Bacaloglu R.:
"Gas-liquid chromatographic analysis of chloroaceto-nitriles". 95

Glatt H.H.,Bacaloglu R.,Csunderlik C.,Brekner M.:
"Acylations of heterocycles with carbonic acid derivatives 6.Reactions of N-heterocyclic compounds with phenil isocianate and spectroscopic caracterization of the products" 99

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE PHOSPHOGYPSUM FILTRATION OPTIMIZATION IN THE PHOSPHORIC ACID INDUSTRY.I.THE INFLUENCE OF IMPURITIES ON THE CRISTALLIN HABIT OF CALCIUM SULFATE

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L.,Roth Gh.

Received:18.12.1981

## 1.Introduction

The utilization in the wet phosphoric acid industry by the dyhidrate process, of various phosphate rocks, having different characteristics, does sometimes imply technologycal difficulties at the filtration and washing stage. Depending on the nature and proportion of impurities existent in the phosphorites, the gypsum yielded during the sulfuric acid didestion, may have fairly differentiated crystallin habits. In order to assure optimum technological parameters at the gyp - sum filtration and washing stage, the length (L) to width (l) ratio of the calcium sulfate dihydrate crystals must be small, tending to 1. It is also necessary that crystals should be well developed, which means that the supersaturation of the medium should be used up by growing a small number of crys - tallization nuclei.

It is known that inorganic or organic impurities, existent in the phosphate rocks may change the formation conditions of the crystallization centers or the crystallin shape [1] [2] . The activation energy of the crystallization nuclei formation may be modified and thus also the nuclei formation rate and the final size of crystals. If impurities are adsorbed on crysral faces the rate of growth is reduced and if there is a selective adsorbtion on particular faces, the crystallin habit may be influenced [3] . Due to the complexity of existent phosphate rocks, when different types of phosphorites are

processed it is quite important to know the nature of the existent impurities and their effect on the gypsum crystal shape formed in the particular conditions of the reaction medium considered.

In order to improve the crystallin habit of gypsum resulted from the processing of low quality phosphorites, the favourable effect of some additives with tensioactive properties, has been reported [4,5].

The present work aims to elucidate the effect of some impurities existent in the phosphate rocks and also of a tensioactive additive, on the phosphogypsum crystallin habit formation.

## 2. Experimental

Equipment and procedure

A continuous phosphate rock digestion laboratory installation has been performed with similar working parameters to those of an industrial plant. The digester was a thermostated three necked, 0.5 l, glass flask, provided with agitator. Sulfuric acid was charged by a continuous system and the phosphate rock was dosed periodically by volumetric means. Initially there are 50 $cm^3$, 28% $P_2O_5$ phosphoric acid and 0.5 $cm^3$, 94% $H_2SO_4$ in the digestion flask. After thermostatation, at 75°, the reagents are started to be charged. The phosphate rock (with a 4% rest on the 0.08 mm sieve) is charged every 5 minutes, with a debit of 55 g in two hours, which is the chosen stationary time. Water is added in order to maintain a 28% $P_2O_5$ concentration. After two hours, necessary to establish the working parameters, a slurry volume, corresponding to the alimentation capacity, is evacuated. At the same time, in order to maintain acid concentration, "recycle" phosphoric acid (12.3% $P_2O_5$) is added.

The tensioactive compound or other additives are introduced at the beginning in the reaction slurry and are afterwards completed, during the process, with the recycle acid. As tensioactive substance we used the dodecylbenzen sulfonic acid (DBSA), being a mixture of derivatives with 11-14 carbon atoms in the aliphatic chain.

Impurities simulation

In order to put into evidence the action of some impurities of the phosphorites, as well as that of the dodecylbenzen sulfonic acid, on the gypsum crystallization, a procedure has been used which assures that the impurity under consideration should exist in the slurry in the very concentration of the industrial conditions. The other impurities are at a lower concentration, arround 1/6 of the normal value, as neither the initial acid, nor the recycle one, do contain them. The impurities concentration of the phosphate rocks, rested in the present work, determined gravimetrically, volumetrically or by atomic absorption spectroscopy is given in table 1.

**Table 1**

Impurities percent concentration of some pgosphorites

| Phosphorite type (provenance) | $SiO_2$ | $CO_2$ | $F^-$ | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Algeria | 0.9 | 1.5 | 3.0 | 0.25 | 0.25 |
| Marocco | 2.2 | 4.6 | 4.0 | 0.48 | 0.40 |
| Syria | 3.0 | 4.5 | 3.2 | 0.25 | 0.21 |

For the three types of phosphorites, the quantity of impurities which would exist initially in the liquid phase in industrial conditions, has been computed. The respective impurity was added to the 28% $P_2O_5$, pure, phosphoric acid, as a salt, in the given amount. Thus, for the iron action test, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ has been added, for that of aluminum, the salt $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, for that of fluorine, NaF, for the carbonates, $CaCO_3$, and for the action of silicon dioxide, a fine $SiO_2$ powder. As the rock is digested, besides phosphoric acid, new quantities of impurities are formed. In order to avoid their concentration, water is added until the stationary stage is attained when the impurity under consideration has reached the recycle acid. The tensioactive substance, when used, has been added, under control, in the same way.

The specific consumption of 100% sulfuric acid, in laboratory conditions has been 0.785 t/t of Algerian rock, 0.842 t/t of Syrian rock and 0.832 t/t of Marocco rock. This way, the free $SO_4^{2-}$ concentration was maintained within 1.8-3.6%.

Optical microscopy

During the phosphate rock digestion, the crystal growth process has been periodically checked by means of a I.O.R. binocular microscope (enlargement 150, respectively 300 times) the general shape and the approximate size of crystals being noted.

In order to determine more precisely the shape and average size of gypsum crystals, for the computation of standard deviation, photomycrographs have also been made, by means of a I.O.R.-MC-1 microscope (enlargement 180x).

Statistical computation of crystal size

The average size and standard deviation of crystal lengths, have been statistically determined by measurements on photomycrographs. For each case, the lengths and widths of aproximately 10 randomly chosen crystals have been measured, after which the average length L, respectively the average width, l, of crystals have been computed by means of the expressions,

$$L = \frac{\sum_{i=1}^{n} L_i}{n}, \qquad l = \frac{\sum_{i=1}^{n} l_i}{n},$$

where n is the number of the measured crystals. The average size ratio is L/l.

In order to appreciate the degree of variability of the crystals size in a sample, the standard deviation, s, has been calculated,

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (L_i)^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} L_i\right)^2}{n}}{n-1}}$$

$L_i$, being the lengths of crystals. The variability value is

considered small for $s < 30$, medium for $30 \leq s \leq 40$, big for $40 \leq s \leq 55$. The calculations were performed with a HP-25 minicomputer with program.

## 3. Results and discussions

The action of the following impurities $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $F^-$, $SiO_2$ and $CO_3^{2-}$ and also of DBSA, on the crystallin habit of the dihydrate calciumsulfate which resulted by the processing of phosphorites from Algeria, Syria and Marocco, has been tested in a continuous digestion laboratory installation. For each type of rock a blank sample was also prepared in the absence of any additive, as well as a sample with DBSA. The experimental results obtained are given in table 2. In the case of the algerian phosphorite the individual effect of every impurity has been checked; in the case of the other two rocks, besides this, the bulk effect of all the impurities, as well in the absence of DBSA as in the presence of different doses of tensioactive agent has been also investigated. In each experiment, the crystallin shape has been watched by means of photomycrographs which allowed the evaluation of the average crystal size, the determination of the L/l ratio and of the standard deviation, data, which are also given in table 2.

If we have in view the value of the L/l ratio, which has to be as small as possible in comparison to that of the respective blank samples, a favourable effect of aluminum is generally noticed, and also of the DBSA, especially when it is in the presence of all impurities (for the phosphorite of Syria and Marocco). The presence of fluorine is obviously unfavourable, that of $SiO_2$ is mostly unfavourable and both carbon dioxide and iron do not exhibit any noticeable effect.

Concerning the degree of crystal variability, table 2 shows that the values are medium and small for most experiments. A favourable effect on the phosphogypsum crystal shape is exhibited by the presence of aluminum as impurity.

Photomycrographs exhibit unfavourable effects by needle-like crystals and favourable ones by well developed crystals with obviously smaller L/l ratios.

**Table 2**

The action of some impurities and of DBSA on the phospho-gypsum crystallization of different rocks

| Phosphorite type | Impurities added, % | | | | | DBSA kg/t rock | Size | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $F^-$ | $SiO_2$ | $CO_2$ | | L um | l um | L/l | s |
| Algeria | - | - | - | - | - | - | 52 | 10.9 | 4.7 | 30 |
| | - | - | - | - | - | 0.500 | 62 | 15 | 4.2 | 35 |
| | 0.175 | - | - | - | - | - | 69 | 15.7 | 4.4 | 45 |
| | - | 0.18 | - | - | - | - | 50 | 21.5 | 2.3 | 28 |
| | - | - | 2.09 | - | - | - | 67 | 11 | 6.1 | 37 |
| | - | - | - | - | 1.5 | - | 60 | 12 | 5.0 | 40 |
| | - | - | - | 0.9 | - | - | 75 | 12.4 | 6.4 | 22 |
| Syria | - | - | - | - | - | - | 69 | 14.0 | 5.0 | 29 |
| | - | - | - | - | - | 0.375 | 90 | 9.3 | 9.6 | 51 |
| | 0.174 | - | - | - | - | - | 115 | 10.2 | 11.4 | 62 |
| | - | 0.15 | - | - | - | - | 58 | 14.6 | 4.0 | 25 |
| | - | - | 2.24 | - | - | - | 86 | 10.7 | 8.0 | 32 |
| | - | - | - | 3.0 | - | - | 59 | 7.7 | 7.7 | 30 |
| | - | - | - | - | 4.6 | - | 69 | 6.7 | 10.3 | 30 |
| | 0.174 | 0.15 | 2.24 | 3.0 | - | - | 74 | 29 | 2.6 | 35 |
| | 0.174 | 0.15 | 2.24 | 3.0 | - | 0.375 | 84 | 28 | 3.0 | 40 |
| | 0.174 | 0.15 | 2.24 | 3.3 | - | 2.500 | 9 | 7 | 4.2 | - |
| Marocco | - | - | - | - | - | - | 93 | 18.4 | 5.0 | 40 |
| | - | - | - | - | - | 0.365 | 90 | 20 | 4.5 | 30 |
| | 0.480 | - | - | - | - | - | 114 | 25 | 5.0 | 40 |
| | - | 0.40 | - | - | - | - | 78 | 22 | 3.5 | 37 |
| | - | - | 2.80 | - | - | - | 105 | 8.8 | 12.0 | 49 |
| | - | - | - | 2.2 | - | - | 169 | 20.0 | 8.5 | 73 |
| | - | - | - | - | 4.6 | - | 125 | 22.7 | 5.6 | 41 |
| | 0.480 | 0.40 | 2.80 | 2.2 | - | - | 69 | 24 | 2.9 | 39 |
| | 0.480 | 0.40 | 2.80 | 2.2 | - | 0.250 | 76 | 29 | 2.6 | 38 |
| | 0.480 | 0.40 | 2.80 | 2.2 | - | 2.500 | 10 | 8 | 1.3 | - |

REFERENCES


1. Gilbert R.T., Ind.Eng.Chem., 5, 4, 388(1966).
2. Gladisz U., Gabriel H., Prezmysl Chemiczny 52 (4)293 (1973).
3. Dahlgren S.E., Acta Polytechnica Scandinavica Ch.7,(271) 1960.
4. Leyshon D.W. Lutz W.A., I.E.C., 53, 9, 717(1961).
5. Leyshon D.W., Lutz W.A., Oliver R.H., Ottman H.H., U.S.A. Patent, 3,192,014, 29.06.1965.


CONTRIBUTII LA STUDIUL OPTIMIZARII FAZEI DE FILTRARE SI SPALARE A FOSFOGHIPSULUI IN INDUSTRIA ACIDULUI FOSFORIC.

Rezumat


A fost testată acţiunea unor impurităţi ($Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $F^-$ şi $CO_3^{2-}$) şi a acidului dodecil-benzensulfonic asupra habitusului cristalin al sulfatului de calciu dihidrat rezultat în urma prelucrării fosforitelor de Algeria, Siria şi de Maroc, punîndu-se în evidenţă acţiunea favorabilă a $Al_2O_3$ şi a adaosului tensioactiv.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF THE PHOSPHOGYPSUM FILTRATION OPTIMIZATION IN THE PHOSPHORIC ACID INDUSTRY.II.THE INFLUENCE OF A TENSIOACTIVE ADDITIVE ON THE PHOSPHOGYPSUM CRYSTALLIN HABIT

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Sayti L. and Roth Gh.

Received:18.12.1981

## 1.Introduction

In order to determine,during the phosphate rock digestion process,the growth of phosphogypsum crystals with a crystallin habit having as small as possible L/l values and a close to the hexagonal shape, we have investigated in the present paper the effect of a tensioactive additive on the nucleation and crystal growth process.

Previous work [1,2] has shown the effect of some tensioactive substances,alkyl-aryl-sulfonates,added during the phosphate rock digestion process, on the dihydrate calcium sulfate crystals shape, which become hexagonal, with the L/l ratio=2, compared to the needlelike shape,with L/l = 20, formed in the absence of the improving additive. Other papers [3,4,5] also report the favourable influence of tensioactive additives, especially alkyl-benzen sulfonates and alkyl-naftalene sodium sulfonates, on the growth speed and on the uniformity of phosphogypsum crystals, with favourable implications on their filtration and washing process. It is also recomended a preliminary testing of the additive for each type of rock, in the conditions of the existent technological parameters, in order to establish the optimum dose of the agent. It also follows that no correlation has been established between the optimum amount of tensioactive additive and its physico-chemical characteristics. The present work aims to approach these problems when as tensioactive additive a mixture of alkyl-benzene sulfonic acids has been used, with 11-14

carbon atoms in the aliphatic chain, predominantly the dode - cil-benzene sulfonic acid, DBSA, with a 94% active substance content. The investigations have been performed on eight types of phpsphorites of different sources and qualities. The experimental investigations have first set the task to clear up the effect of the tensioactive additive on the crystallin habit of the phosphogypsum resulted from different types of rocks and, in the case of a favourable effect, to determine the optimum amount of detergent in order to obtain the maximum effect. Furthermore, the effect of the favourably modified crystal habit has been investigated on the cake filtration and washing process. Finally a correlation has been established between the optimum amount of the tensioactive additive and its physico-chmical properties.

## 2. Experimental part

The laboratory installation and the phosphate rock di - gestion procedure were described in a previous paper [6]. Thus the DBSA action has been tested on the phosphorites of Syria, Algeria, Florida uncalcined and calcined, of Jordania, Marocco-Khouribga, Marocco-Jousoufia and of Togo. The specific consumption of 100% $H_2SO_4$ has varied between 0,780 - 0.842 t per t of rock. The free $SO_4^{2-}$ concentration, checked during the process, was 2 - 4%.

The phosphate rock digestion process has been studied by a periodic microscopic control of the formed crystals and finally, after filtration, by photomicrography [6]. At the mi - croscope, a quick, initial information of the bulk crystallization process has been obtained concerning as well the crystallin shape as the relative and real crystal size. The photomicrographs allowed the evaluation of the crystal medium size, L, respectively l, and thus of their ratio. Finaly, by means of these values, the degree of crystal variability, s, has been computed, an important factor of the crystallization process evaluation.

In order to investigate the phosphogypsum filtration process the experiments have been made by means of a filtration device formed by a thermostated Büchner funnel and the Erlenmeyer filtration flask linked to a vacuum pump, by a vacuum regulator valve and by two clamps placed between the

funnel and the Erlenmeyer filtrate collecting flask. A volume of 100 $cm^3$ preheated slurry is introduced in the funnel and maintained at 65°C. For a 200 mm Hg vacuum the time of the liquid disappearance from the cake, $t_f$ (sec) is measured and also the volume of filtrate, $V_f$ ($cm^3$). Then the vacuum is increased to 600 mm Hg and maintained for 5 minutes, after which the total volume of the filtrate, $V_t$, is measured, resulting thus the amount of acid included in the cake. The speed of filtration may be thus be computed, $v = V_f / t_f . s_f$ , as the filter surface, $s_f$ , is known, being 38 $cm^2$ .

In order to try a correlation of the optimum dose of DBSA added, with some physico-chemical properties of the reaction medium, surface tension and viscosity measurements of some 28% $P_2O_5$ phosphoric acid solutions with various additives, have been performed. For both kinds of measurements the solutions were prepared taking into account the medium composition of the liquid phase during the phosphate rock digestion. A constant amount of 3% $SO_4^{2-}$ has been added to the 28% $P_2O_5$ phosphoric acid, in the presence of increasing doses of DBSA. The effect of foreign ions, namely of $Fe^{3+}$ and $Al^{3+}$ (added as the corresponding sulfates) has been also checked. A number of 14 solutions were thus prepared, including two blanks ( one corresponding to the pure 28% $P_2O_5$ phosphoric acid, and the second having in addition a 3% $SO_4^{2-}$ content).

The surface tension and the liquid-liquid interfacial tension of the samples were determined by the stalagmometric method [7].

The viscosity of the same solution was measured by means of the Ostwald viscosimeter.

All measurements were performed at 22°C.

## 3. Results and discussions

### The effect of the tensioactive additive on the phosphogypsum crystallin habit and the optimum dose determination.

The results of testing the dodecil-benzene sulfonic acid effect on the phosphogypsum crystallin habit obtained by the processing of the eight types of different quality phosphorites, are given in table 1.

**Table 1**

The effect of DBSA addition on the phosphogypsum crys - tallin habit resulted at some phosphate rock digestion

| Type of phosphorite (provenance) | DBSA kg/t of rock | Crystal size | | | s |
|---|---|---|---|---|---|
| | | L µm | l µm | L/l | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Syria | - | 55 | 3.7 | 15 | 38 |
| " | 0.170 | 95 | 19 | 5 | 23 |
| " | 0.250 | 95 | 19 | 5 | 22 |
| " | 0.330 | 60 | 15 | 4 | 40 |
| Algeria | - | 100 | 7 | 15 | 48 |
| " | 0.250 | 100 | 10 | 10 | 50 |
| " | 0.580 | 55 | 9 | 6 | 47 |
| Florida | - | 75 | 11.5 | 6.5 | 55 |
| " | 0.170 | 75 | 11.5 | 6.5 | |
| " | 0.330 | 95 | 23 | 4 | 42 |
| Florida calcined | - | 50 | 7 | 7.5 | 41 |
| " | 0.250 | 80 | 12 | 7 | 58 |
| " | 0.500 | 140 | 18 | 8 | |
| Jordania | - | 70 | 20 | 3.5 | 28 |
| " | 0.084 | 85 | 34 | 2.5 | 48 |
| " | 0.330 | 85 | 42 | 2 | |
| Marocco Khouribga | - | 80 | 10 | 8 | 31 |
| " | 0.250 | 80 | 15 | 5.3 | 22 |
| " | 0.500 | 50 | 5 | 10 | |
| MaroccoJousoufia | - | 50 | 4 | 12.5 | 41 |
| " | 0.250 | 170 | 15 | 11 | 35 |
| " | 0.500 | 40 | 20 | 2 | 22 |
| Togo | - | 130 | 25 | 5 | 36 |
| " | 0.250 | 60 | 25 | 2.4 | 43 |
| " | 0.500 | 15 | 30 | 2 | |

As seen, for each type of rock, experiments have been generally performed with two doses of tensioactive agent besides a blank sample. The decrease of the L/l ratio for the samples with DBSA has been checked in comparison to the blank experiment. For all eight types of investigated phosphorites a decrease of the size ratio is noticed, for certain doses of DBSA. This proves an improvement of the crystallin habit due to the tensioactive additive. In some cases the observed differences are great, the size ratio being up to 6 times smaller than that of the blank, but in other cases the dif - ferences are less obvious. Besides the L/l ratio, the real

dimensions of the crystals are also important, consistent growth being noticed in the presence of DBSA, leading to great size crystal formation (as in the case of the Florida-calcined rock). In other cases, as in that of the Jordanian rock, the favourable effect is exhibitted by the formation of macles, the size ratio being not noticeably affected. In other cases (e.g. the Togo phosphorite) the characteristic effect is given by the decrease of the crystal length and the constant remaining of the width.

Concerning the degree of cryxtal variabolity, the values in column 6 of the same table exhibit a decrease at five of the eight types of investigated rocks. The standard deviation is small for three systems and great for the other five.

Concerning the variation of the favourable effect as a function of the tensioactive agent concentration, a decrease of this effect is noticed as the DBSA amount is increased after a certain limit (e.g. the L/l ratio increase at the Marocco-Khouribga rock for the 0.500 DBSA dose).

From the above analysis of the characteristic factors of the phpsphogypsum formation process it follows, as a practical conclusion, the optimum dose of DBSA for each investigated system; expressed in kg/t of rock, it is , 0.170 for the rock of Syria, 0.250 for that of Algeria, Marocco-Khouribga and Marocco-Jousoufia, 0.330 for that of Florida and Jordania and 0.500 for the rock of Florida calcined and of Togo.

The effect of the crystallin habit on the phosphogypsum cake filtration and washing process.

The favourable effect of the tensioactive additive is finally put into evidence by the phosphogypsum behavior at the filtration and washing stage. The experimental results obtained for the eight types of phosphorites, and the computed filtration speed values, are given in table 2.

If the filtration speed and the speed growth coefficient variations are checked as a function of the DBSA concentration (and meanwhile watching the phenomenon of tixotropicity) an increasw of these parameters is noticed compared to the blank. In some cases these increases are very important, for instance a speed growth coefficient equal to three is registered in the case of the Jordanian rock.

**Table 2**

**Filtrability of different phosphate rocks**

| Type of rock (provenance) | DBSA kg/t of rock | $t_f$ sec. | $V_f$ $cm^3$ | $V_t$ $cm^3$ | v $m^3/m^2h$ | Speed growth coefficient |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Syria | - | 35 | 28 | 48 | 0.73 | 1 |
| " | 0.170 | 28 | 28 | 52 | 0.95 | 1.3 |
| " | 0.250 | 30 | 31 | 55 | 0.97 | 1.3 |
| " | 0.330 | 31 | 30 | 51 | 0.92 | 1.2 |
| Algeria | - | 30 | 33 | 53 | 1.04 | 1 |
| " | 0.084 | 30 | 34 | 52 | 1.07 | 1 |
| " | 0.250 | 25 | 36 | 50 | 1.37 | 1 |
| " | 0.580 | 25 | 38 | 54 | 1.44 | 1.4 |
| Florida | - | 34 | 36 | 55 | 1.00 | 1 |
| " | 0.170 | 28 | 32 | 51 | 1.08 | 1.1 |
| " | 0.330 | 22 | 38 | 57 | 1.64 | 1.6 |
| Florida calc. | - | 21 | 20 | 47 | 0.90 | 1 |
| " | 0.250 | 16 | 16 | 43 | 0.95 | 1.1 |
| " | 0.500 | 16 | 21 | 50 | 1.24 | 1.4 |
| Jordania | - | 35 | 27 | 49 | 0.73 | 1 |
| " | 0.084 | 23 | 31 | 50 | 1.28 | 1.75 |
| " | 0.330 | 18 | 43 | 60 | 2.26 | 3.1 |
| Marocco Kouribga | - | 32 | 20 | 40 | 0.60 | 1 |
| | 0.250 | 18 | 22 | 46 | 1.16 | 1.9 |
| " | 0.500 | 27 | 20 | 38 | 0.70 | 1.2 |
| Marocco Jousoufia | - | 32 | 20 | 44 | 0.60 | 1 |
| | 0.250 | 23 | 22 | 46 | 0.91 | 1.5 |
| " | 0.500 | 26 | 13 | 38 | 0.47 | 0.8 |
| Togo | - | 25 | 28 | 58 | 1.06 | 1 |
| " | 0.250 | 14 | 22 | 50 | 1.49 | 1.4 |
| " | 0.500 | 11 | 32 | 47 | 2.76 | 2.6 |

Certain optimum doses of DBSA are leading to a maximum improving effect also in the case of the filtration speed variation. If these doses are exceeded, a progressive decrease of the filtration speed is noticed. Thus an optimum DBSA dose has been established also by means of the filtration speed increase criterion. These doses, so as thei result from ta - ble 2, are identical to those mentioned above, established as a result of experiments expressed by table 1 by means of optimized crystallin habit. This is in fact a confirmation

of the hypothesis that the filtration speed is directly correlated to the form and size of the phosphogypsum crystals which result in the wet phosphoric acid process. A good filtration and washing process is performed with crystals with a size ratio around 1 and with real size dimensions around 50μm.

Tensioactive additive optimum dose correlation with physico-chemical characteristics.

Supposing the existence of a relation between the active concentration of DBSA in the reaction medium and the crytical micelle concentration of the tensioactive agent, surface tension measurements have been made for 28% $P_2O_5$ phosphoric acid solutions with different DBSA additions and in the presence or absence of $SO_4^{2-}$, $Fe^{3+}$ and $Al^{3+}$ ions. The filtration speed being related to the viscosity of the liquid phase, the viscosity of the same solutions has been also measured. The solutions composition including the corresponding tensioactive agent doses, and the other additives are given in table 3, together with the surface tension (column 5) and dynamic viscosity (column 6) determined results. It follows herefrom

**Table 3**

Surface tension and viscosity variation of 28% $P_2O_5$ phosphoric acid solutions in the presence of additives

| Nr. | Additive concentration, % | | | | Surface tension $10^3$N/m | Dynamic viscosity $10^3$N.s/m$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $SO_4^{2-}$ | DBSA | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | | |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | - | - | - | - | 74.05 | 3.473 |
| 2 | 3 | - | - | - | 77.02 | 3.497 |
| 3 | 3 | $4.17.10^{-3}$ | - | - | 59.37 | 3.467 |
| 4 | 3 | $8.34.10^{-3}$ | - | - | 25.23 | 3.420 |
| 5 | 3 | $16.68.10^{-3}$ | - | - | 24.40 | 3.485 |
| 6 | 3 | $33.36.10^{-3}$ | - | - | 21.59 | 3.515 |
| 7 | 3 | $66.72.10^{-3}$ | - | - | 21.56 | 3.550 |
| 8 | 3 | $83.40.10^{-3}$ | - | - | 21.54 | 3.625 |
| 9 | 3 | - | 0.047 | - | 57.55 | 3.346 |
| 10 | 3 | $8.34.10^{-3}$ | 0.047 | - | 29.22 | 3.340 |
| 11 | 3 | $83.40.10^{-3}$ | 0.047 | - | 21.45 | 3.565 |
| 12 | 3 | - | - | 0.1 | 73.54 | 3.347 |
| 13 | 3 | $8.34.10^{-3}$ | - | 0.1 | 33.68 | 3.356 |
| 14 | 3 | $83.40.10^{-3}$ | - | 0.1 | 21.59 | 3.574 |

that the surface tension of the 28% phosphoric acid solution with a 3% $SO_4^{2-}$ content (blank number 2) rapidly decreases as the DBSA concentration increases (samples number 2 to 6), up to a limiting value, after which the decrease is negligible (samples number 7 and 8). The presence of iron ions does not change this limiting value of the surface tension for the maximum dose of DBSA (sample 11). Simmilarly, the presence of aluminum ions does not influence this limiting value, corresponding in this case too, only to the upper tensioactive dose (sample 14). It is known [7] that the concentration range of dilute tensioactive agent solutions, in which the speed de - crease of surface tension is suddenly reduced, coincides with the beginning of large scale micelle formation, being defined as critical micelle concentration. The experimental data obtained in the present work, which have established the optimum dose of DBSA for different types of rocks, within the limits of 0.002 - 0.008%, are below the critical micelle con - centration, which is prohibitive concerning the improving action of DBSA.

REFERENCES

1. Leyshon D.W., Lutz W.A., Oliver R.H., Ottman H.H., U.S.A. Patent, 3,192,014 29. 06 1965.
2. Leyshon D.W., Lutz W.A., I.E.C., 53, 9, 717(1961).
3. Kepinsky I., Szyroky Z., Prace Neukove, Papers and Reports Submitted to the 3-rd Sympozium on Inorganic Phosphorus Compounds, W.S.E., Wrocław, 1970.
4. Szyroky Z., Pajewsky R., Idem p. 129-133.
5. Szyroky Z., Luczynska J., Idem p. 135-139.
6. Cocheci V., Roşca B., Policec S., Sayti L., Roth Gh., Bull.St.Tehn.I.P.T.V.T., 27 (41) Fasc., 2, 1982.
7. Atanasiu S., Jelescu E., "Detergenţi şi alţi agenţi de suprafaţă", Ed.Tehnică. Bucureşti, 1968.

CONTRIBUTII LA STUDIUL OPTIMIZARII FAZEI DE FILTRARE SI SPALARE A FOSFOGHIPSULUI IN INDUSTRIA ACIDULUI FOSFORIC.

Rezumat

Concentraţia optimă de adaos tensioactiv a fost stabilită atît prin studiul habitusului cristalin al fosfoghipsului rezultat în cursul testării a opt tipuri de fosforite, cît şi prin cercetări privind filtrabilitatea pulpei, încadrîndu-se între limitele de 0,170-0,500 kg ADBS/t rocă fosfatică, limite inferioare domeniului de concentraţii critice micelare.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# CONTRIBUTII LA STUDIUL OPTIMIZARII FAZEI DE FILTRARE SI SPALARE A FOSFOGHIPSULUI IN INDUSTRIA ACIDULUI FOSFORIC. III.RELATII INTRE STRUCTURA CRISTALINA A FOSFOGHIPSULUI SI HABITUSUL CRISTALIN IMBUNATATIT SUB INFLUENTA UNOR ADAOSURI

Cocheci V.,Roşca B.,Policec Septimia,Roth Gh.,Sayti L.

Primită la redacţie:18.12.1981

## 1.Introducere

Cercetări anterioare privind studiul optimizării fazei de filtrare şi spălare a fosfoghipsului in industria acidului fosforic au elucidat influenţa unor impurităţi existente obişnuit în rocile fosfatice ($Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, $SiO_2$ şi $CO_3^{2-}$), cît şi a unor adaosuri de agent tensioactiv, acidul dodecil benzen sulfonic (ADBS) asupra habitusului cristalin al fosfoghipsului rezultat în urma prelucrării a trei tipuri de roci fosfatice [1]. Se semnalează astfel efectul favorabil al aluminiului şi al ADBS şi efectul nefavorabil al fluorului şi al bioxidului de siliciu. Influenţa bioxidului de carbon şi a ferului este nesemnificativă. Intr-o altă lucrare [2] efectul favorabil sesizat al ADBS a fost testat pe un număr de opt fosforite observîndu-se o modificare a habitusului cristalin al fosfoghipsului rezultat în urma atacului sulfuric, în sensul scăderii valorii raportului de dimensiuni şi al creşterii dimensiunilor reale ale cristalelor. Pentru fiecare tip de fosforită s-a determinat doza optimă de adaos tensioactiv, care a fost corelată, pe bază de măsurători de tensiune superficială cu domeniul de concentraţie inferior concentraţiei critice micelare a soluţiilor respective.

In continuare, prezenta cercetare şi-a propus o corelare a habitusului cristalin al fosfoghipsului îmbunătăţit sub influenţa ADBS, cu modificări posibile ale structurii

cristaline şi de asemenea o elucidare a naturii cristalohidraţiler sulfatului de calciu rezultat în condiţiile experimentale date.

## 2. Determinări experimentale

Determinările privind studiul reţelei cristaline a fosfoghipsului pe calea analizei roentgenografice au fost efectuate cu un difractometru TUR-M61, R.D.Germania, prevăzut cu goniometru HZG-3, conter Geiger-Müller, folosind un anticatod de cupru. Viteza unghiulară de retire a probei a fost de 0,50°/minut. Pentru executarea probelor a fost aleasă metoda pulberilor, Bragg-Brentano. S-au determinat astfel spectrele RX ale cristalelor de fosfoghips obţinute prin prelucrarea în fază de laborator a fosforiteler de Siria şi de Marec, cît şi a celor rezultate la prelucrarea în fază industrială a fosforitei de Iordania. S-au trasat în total 9 difractograme : pentru fiecare tip de fosforită, primul spectru corespunde probei martor, adică fosfoghipsului obţinut în absenţa adaosului tensioactiv, iar următoarele două, pentru doza crescătoare de ADBS.

Spectrele IR au fost trasate cu un spectrofotometru de absorbţie în infraroşu, tip SPECORD-IR-71, R.D.Germania, în domeniul 650 - 4600 $cm^{-1}$. S-a lucrat cu pastile de KBr.

În cursul reacţiei de atac a rocii fosfatice, s-au prelevat probe în timp şi anume la 15 minute şi apoi la 4 ore de la începerea procesului. Fosfoghipsul obţinut, după filtrare şi spălare cu etanol, s-a uscat la temperatura camerei.

## 3. Rezultate şi discuţii

Cercetarea reţelei cristaline a fosfoghipsului, pe calea analizei roentgenografice a urmărit să găsească o corelare a habitusului cristalin favorabil al probelor obţinute sub influenţa adaosului tensioactiv, cu eventuale deformări apărute sau cu gradul de perfecţiune a unor plane reticulare.

Din spectrele de raze X, prezentate schematic în figura 1, s-au citit unghiurile $\theta_{hkl}$ corespunzătoare diferiteler plane reticulare, unghiuri care sînt cuprinse în

**tabelul 1.**

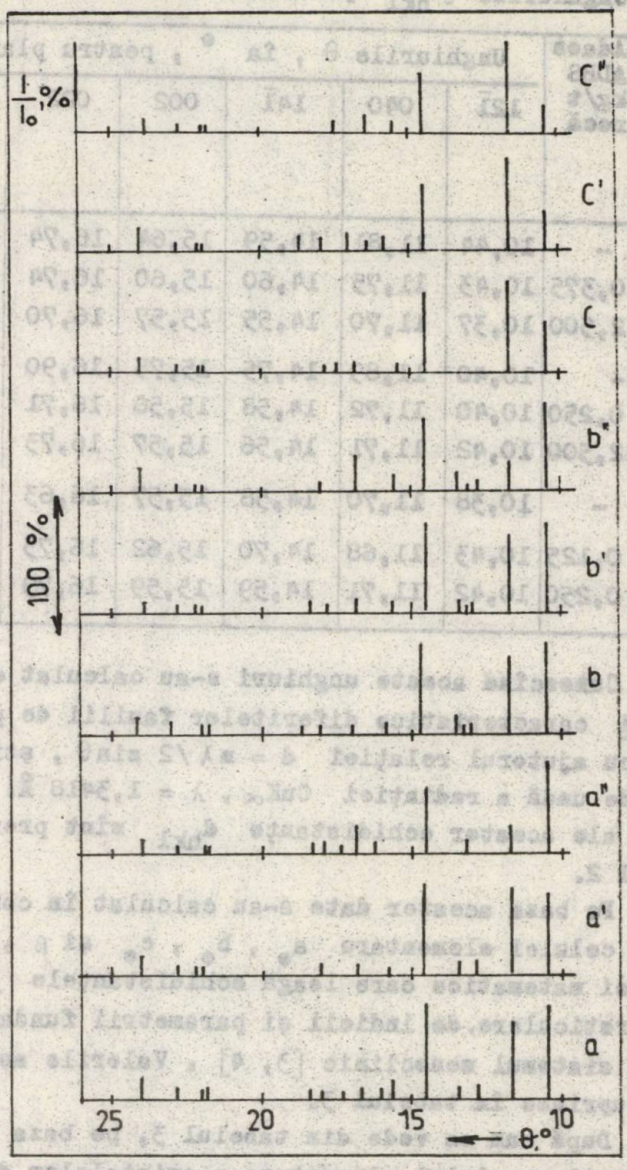



**Fig. 1 – Reprezentarea schematică a spectrelor de difracţie pentru fosforitele de Siria : diagrama a (proba marter, fără adaos de ADBS), a' – (0,375 kg ADBS/t recă), a" – (2,500 kg ADBS) ; de Marec : diagrama b – (marter), b' – (0,250 kg ADBS), b" – (2,500 kg ADBS) ; de Iordania : C – (marter), c' – (0,125 kg ADBS), c" – (0,250 kg ADBS).**

EGYETEM KÖNYVTÁR 1848

Tabelul 1

Unghiurile $\theta_{hkl}$ pentru diferite familii de plane

| Tipul de fosforită (proveniență) | Adaos ADBS kg/t rocă | Unghiurile $\theta$, în °, pentru planele : | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $12\bar{1}$ | 040 | $14\bar{1}$ | 002 | 022 | 200 | 080 |
| Siria | - | 10,44 | 11,81 | 14,59 | 15,64 | 16,74 | 18,04 | 24,02 |
| " | 0,375 | 10,43 | 11,75 | 14,60 | 15,60 | 16,74 | 18,01 | 24,03 |
| " | 2,500 | 10,37 | 11,70 | 14,55 | 15,57 | 16,70 | 17,97 | 23,93 |
| Maroc | - | 10,40 | 11,89 | 14,75 | 15,75 | 16,90 | 17,98 | 24,13 |
| " | 0,250 | 10,40 | 11,72 | 14,58 | 15,56 | 16,71 | 18,01 | 23,94 |
| " | 2,500 | 10,42 | 11,71 | 14,56 | 15,57 | 16,73 | 17,99 | 23,96 |
| Iordania | - | 10,38 | 11,70 | 14,58 | 15,57 | 16,63 | 17,70 | 23,93 |
| " | 0,125 | 10,43 | 11,68 | 14,70 | 15,62 | 16,75 | 17,75 | 23,88 |
| " | 0,250 | 10,42 | 11,71 | 14,59 | 15,59 | 16,79 | 17,79 | 23,97 |

Cunoscînd aceste unghiuri s-au calculat echidistanțele $\underline{d}$ caracteristice diferitelor familii de plane reticulare, cu ajutorul relației $d = n\lambda/2 \sin\theta$, știind că lungimea de undă a radiației $CuK_\alpha$, $\lambda = 1,3418$ Å. Valorile calculate ale acestor echidistanțe $d_{hkl}$ sînt prezentate în tabelul 2.

Pe baza acestor date s-au calculat în continuare parametrii celulei elementare $a_o$, $b_o$, $c_o$ și $\beta$, cu ajutorul relației matematice care leagă echidistanțele $\underline{d}$, ale planelor reticulare, de indicii și parametrii fundamentali pentru sistemul monoclinic [3, 4]. Valorile astfel obținute sînt cuprinse în tabelul 3.

După cum se vede din tabelul 3, pe baza valorilor parametrilor celulei elementare a cristalelor de fosfogips obținute pentru fiecare tip de fosforită, la doze diferite de ADBS, comparate cu cele ale cristalelor probei martor corespunzătoare, s-au evaluat deformațiile apărute pe diferitele direcții ale cristalului. Din analiza acestor deformații rezultă că parametrii rețelei cristalelor de fosfoghips se mărese, în general, în prezența adaosului tensioactiv. La

Tabelul 2

Echidistanţele $d_{hkl}$ pentru diferite plane reticulare ale cristalelor de fosfoghips obţinute din fosforite de diferite proveniente

| Tipul recii (proveniența) | Adaos ADBS kg/t rocă | $d_{hkl}$, Å, pentru planele : | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 12$\bar{1}$ | 040 | 14$\bar{1}$ | 002 | 022 | 200 | 080 |
| Siria | - | 4,254 | 3,767 | 3,060 | 2,860 | 2,676 | 2,489 | 1,894 |
| " | 0,375 | 4,258 | 3,786 | 3,058 | 2,867 | 2,676 | 2,493 | 1,893 |
| " | 2,500 | 4,283 | 3,802 | 3,069 | 2,872 | 2,683 | 2,499 | 1,900 |
| Maroc | - | 4,270 | 3,742 | 3,028 | 2,840 | 2,652 | 2,500 | 1,886 |
| " | 0,250 | 4,270 | 3,795 | 3,062 | 2,874 | 2,681 | 2,493 | 1,900 |
| " | 2,500 | 4,262 | 3,798 | 3,067 | 2,872 | 2,678 | 2,496 | 1,898 |
| Iordania | - | 4,279 | 3,802 | 3,062 | 2,872 | 2,694 | 2,536 | 1,901 |
| " | 0,125 | 4,258 | 3,805 | 3,058 | 2,863 | 2,675 | 2,529 | 1,904 |
| " | 0,250 | 4,262 | 3,798 | 3,060 | 2,868 | 2,669 | 2,523 | 1,898 |

doze excesive de ADBS se înregistrează deformaţii foarte pronunţate, chiar peste 1%. Se remarcă de asemenea că diferiţii parametri ai celulei cresc diferenţiat sub influenţa agentului tensioactiv, adăugat în doze diferite. Se admite în general, că, deformaţiile celulei elementare ale cristalelor de fosfoghips, apărute ca urmare a adaosului de ADBS, se datoresc unei adserbţii selective a agentului tensioactiv, şi a unor impurităţi existente în rocă, pe anumite feţe ale cristalului, având drept rezultat o modificare a vitezei de creştere a unor feţe, deci apariţia unui habitus cristalin modificat faţă de cel al probelor rezultate în absenţa adaosului tensioactiv.

In continuare prezenta cercetare şi-a propus de asemenea determinarea naturii cristalohidraţilor de sulfat de calciu ce rezultă în condiţiile parametrilor tehnologici adoptaţi [1], (temperatura de 78°C, concentraţia $SO_4^{2-}$ de aproximativ 3%, corespunzător unui acid fosforic de 28% $P_2O_5$).

Tabelul 3

Valorile parametrilor $a_o$ , $b_o$ , $c_o$ şi $\beta$ , ale celulei elementare a cristalelor de fosfoghips obţinute din diferite tipuri de fosforite

| Tipul rocii | Adaos ADBS kg/t | Parametrii celulei elementare | | | | Deformare, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $a_o$ Å | $b_o$ Å | $c_o$ Å | grade | $a_o$ | $b_o$ | $c_o$ | $\beta$ |
| Siria | - | 5,654 | 15,110 | 6,496 | 118,30 | - | - | - | - |
| " | 0,375 | 5,657 | 15,114 | 6,506 | 118,39 | +0,05 | +0,03 | +0,15 | +0,08 |
| " | 2,500 | 5,671 | 15,204 | 6,527 | 118,20 | +0,30 | +0,62 | +0,48 | -0,08 |
| Maroc | - | 5,672 | 15,028 | 6,444 | 118,18 | - | - | - | - |
| " | 0,250 | 5,675 | 15,118 | 6,486 | 118,28 | +0,05 | +0,60 | +0,61 | +0,08 |
| " | 2,500 | 5,664 | 15,190 | 6,517 | 118,19 | -0,14 | +1,32 | +1,13 | +0,01 |
| Iordania | - | 5,718 | 15,208 | 6,576 | 117,50 | - | - | - | - |
| " | 0,125 | 5,692 | 15,226 | 6,443 | 117,30 | -0,45 | +0,12 | -0,51 | -0,17 |
| " | 0,250 | 5,705 | 15,118 | 6,485 | 117,80 | -0,23 | -0,13 | +0,14 | +0,26 |

Ţinînd cont de cercetările [5] care au pus în evidenţă existenţa zonelor de transformare ale sulfatului de calciu precipitat în soluţie de acid fosforic în funcţie de temperatură şi de concentraţia mediului cît şi existenţa formelor de echilibru între dihidrat şi semihidrat pentru amestecuri de acid fosforic şi acid sulfuric, rezultă că pentru condiţiile de lucru aplicate în lucrare şi menţionate mai sus, mediul de reacţie îndeplineşte criteriile cerute de curba de echilibru pentru dihidrat şi semihidrat. Deoarece în practică însă în pulpă pe lîngă componenţii de bază există şi o serie de impurităţi care pot să modifice curbele ideale de tipul celor menţionate [5] , este oportun să se definească natura cristalohidraţilor existenţi în mediul de reacţie cercetat. In acest scop s-a făcut apel la analiza roentgenografică şi la spectroscopia IR.

Analiza roentgenografică s-a realizat pe baza spectrelor de difracţie prezentate în figura 1. In condiţiile determinărilor cu anticatoda de cupru, pentru care a fost in-

dicat mai sus $\lambda_{CuK\alpha}$, s-au calculat unghiurile $\theta$ corespunzătoare echidistanţelor pentru principalele linii caracteristice ale semihidratului (fişa ASTM 2 - 0675), respectiv ale dihidratului (fişa ASTM - 0046). Din compararea acestor valori cu cele indicate de spectrele RX se vede că se regăsesc liniile caracteristice ale dihidratului dar nu se pot regăsi cele ale semihidratului. Rezultă astfel că în condiţiile experimentale date specia existentă în mediul de reacţie este sulfatul de calciu dihidrat.

Ţinînd cont de faptul că în condiţiile parametrilor tehnologici aplicaţi, în zona de echilibru dintre semihidrat şi dihidrat, semihidratul ar fi oricum instabil şi ar trece în timp în dihidrat, s-a urmărit în continuare prin spectre IR această posibilă transformare în timp.

Dintre benzile caracteristice ale semihidratului [6] în condiţiile aparatului utilizat s-a urmărit banda de la 1010 $cm^{-1}$. Spectrele IR trasate ca urmare a prelucrării fosforitei de Siria, la cei doi timpi, 15 şi respectiv 240 minute, sînt prezentate în figura 2.

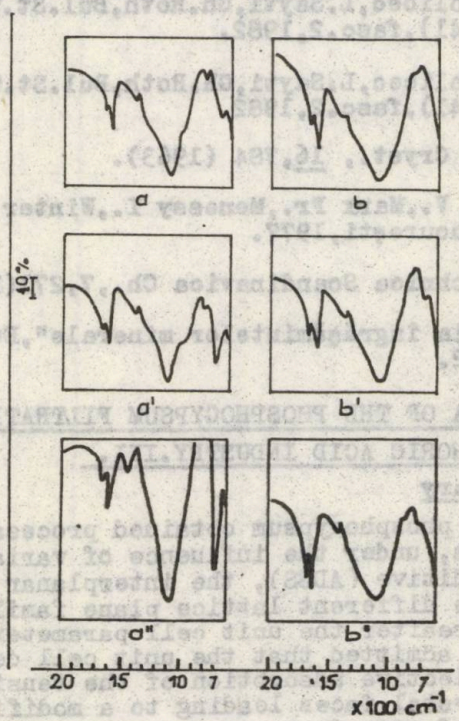



Fig. 2 - Spectrele IR ale fosfoghipsului rezultat la prelucrarea fosforitei de Siria : diagrama a (proba marter, fără adaos de ADBS), a' - (0,375 kg ADBS/t rocă), a" -(2,500 kg ADBS); b - (marter), b' - (0,375 kg ADBS), b" - (2,5 kg ADBS). Probele a, a' şi a" prelevate după 15 minute, iar b, b' şi b" , după 240 minute.

Se observă astfel că în cazul probei fără adaos de ADBS, prelevată la 15 minute (curba a) spectrul evidenţiază prezenţa semihidratului. In diagrama b, corespunzătoare probei prelevate după 4 ore, semihidratul nu se mai poate pune practic în evidenţă. Aceeaşi concluzie este valabilă şi în cazul diagramelor a' respectiv b' care se referă la proba cu 0,375 kg ADBS/t rocă. Fosfoghipsul rezultat însă în prezenţa unei doze excesiv de mari de ADBS (2,5 kg/t rocă) nu mai evidenţiază prezenţa semihidratului nici în proba prelevată la 15 minute, diagrama a". Creşterea concentraţiei ADBS peste o anumită limită se poate astfel corela cu creşterea gradului de stabilitate al semihidratului sulfatului de calciu, în condiţiile mediului de reacţie dat.

Se consideră deci, că în condiţiile experimentale indicate (parametri tehnologici, impurităţi specifice rocii, adaos tensioactiv) forma stabilă sub care există sulfatul de calciu este dihidratul. Semihidratul ca formă metastabilă apare în prima etapă a desfăşurării procesului, dar, în acord cu date de literatură [6] el trece în timp, total, în dihidrat.

## BIBLIOGRAFIE


1.- V.Cocheci,B.Roşca,S.Policec,L.Sayti,Gh.Roth,Bul.St.Tehn. IPTVT,Seria Chim.,27(41),fasc.2,1982.

2.- V.Cocheci,B.Roşca,S.Policec,L.Sayti,Gh.Roth,Bul.St.Tehn. IPTVT,Seria Chim.,27(41),fasc.2,1982.

3.- Zackariasen W.N.,Acta Cryst., 16,784 (1963).

4.- Becherescu D.,Cristea V.,Marx Fr.,Menessy I.,Winter Fr. Ed.St.Enciclopedică,Bucureşti,1977.

5.- Dahl S.E.,Acta Polytechnica Scandinavica Ch.,7,271(196o)

6.- Moldovan I.,"Tehnologia îngrăşămintelor minerale",Ed. Tehnică,Bucureşti,1962.


## CONTRIBUTIONS TO THE STUDA OF THE PHOSPHOGYPSUM FILTRATION OPTIMIZATION IN THE PHOSPHORIC ACID INDUSTRY.III.

### Summary


From X-ray spectry of phosphogypsum obtained processing three types of phosphorites, under the influence of variable amounts of tensioactive additive (ADBS), the interplanar spacings characteristic of the different lattice plane family have been computed and thereafter the unit cell parameters have been evaluated. It is admitted that the unit cell deformations are due to a selective adsorbtion of the tensioactive agent on certain crystal faces leading to a modification of the growth rate of some faces.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# CERCETAREA UNOR SOLUTII SOLIDE PE BAZA DE BIOXID DE ZIRCONIU [x], I.

Becherescu D., Gagea Lucia, Ivan Elisabeta

Primită la redacţie: 14.01.1982

## 1. Consideraţii teoretice.

Soluţiile solide binare, ternare şi polinare pe bază de bioxid de zirconiu ocupă un loc important în literatura de specialitate. Datele referitoare la soluţiile solide din sistemul $Fe_2O_3$-$ZrO_2$ sînt contradictorii şi mult controversate. Studiul orientativ /1/,/2/ al topiturilor în acest sistem a condus la concluzia că nu se formează compuşi chimici şi s-a semnalat prezenţa unui eutectic corespunzător unui conţinut de 20% $Fe_2O_3$ şi temperatura de 1520°C (fig.1). Stöcker /3/, a obţinut soluţii solide cubice metastabile cu 10-30% mol $Fe_2O_3$ adiţionat la bioxidul de zirconiu, prin încălzire timp de 5 minute la 600-700°C a coprecipitatelor amorfe ale hidroxizilor celor doi componenţi.

De asemenea Collins şi Ferguson /4/ au semnalat obţinerea unor soluţii solide monoclinice pînă la 20% mol oxid de fier obţinute prin calcinarea timp de 1 h la temperatura de 900°C.

Studii recente /5/, /6/ efectuate în condiţiile topirii amestecurilor într-un jet de plasmă de argon şi răcirea bruscă a topiturilor au condus la obţinerea de soluţii solide monoclinice pînă la un conţinut de 30% mol $Fe_2O_3$, iar la conţinuturi mai ridicate de 30-80% mol $Fe_2O_3$ alături de bioxidul de zirconiu monoclinic a apărut soluţia solidă cubică metastabilă.

Scopul prezentei lucrări este acela de a studia posibilitatea solubilizării oxidului feric în reţeaua monoclinică a bioxidului de zirconiu la temperaturi joase, în vederea obţinerii unor pigmenţi pentru decorare în ceramica fină de construcţii.

---

[x] Lucrarea comunicată la CONSILOX III, Braşov, 11-13 sept.1980.

2. Determinări experimentale

Materialele folosite în cercetări au fost: bioxidul de zirconiu tehnic, azotat de zirconiu chimic pur şi sulfatul feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) de puritate tehnică. Pe baza datelor din literatura de specialitate şi a determinărilor proprii /5/,/6/ s-au efectuat studii asupra compoziţiilor redate în tabelul 1.

**Tabelul 1**

Compoziţia şi structura maselor studiate

| | Compoziţii de tip "I" | | | | Compoziţii de tip "II" | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % mol. $ZrO_2$ | 100 | 90 | 80 | 70 | 100 | 90 | 80 | 70 |
| % mol. $Fe_2O_3$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Fazele obţinute după trat. termic | $ZrO_2$(M) | | $ZrO_2$(M) + $Fe_2O_3$ | | $ZrO_2$(M) + $Fe_2O_3$ | | | |

Prepararea amestecurilor s-a făcut în două moduri şi anume: pentru compoziţiile de tipul I s-a adoptat metoda umedă de omogenizare, adică sărurile solubilizate şi ionul de $Fe^{2+}$ oxidat la $Fe^{3+}$ cu adaos de apă oxigenată. Coprecipitatele celor doi hidroxizii s-au obţinut prin omogenizarea continuă a soluţiilor şi adaosul rapid de hidroxid de amoniu. Precipitatul obţinut a fost filtrat, uscat şi supus tratamentului termic.

Compoziţiile de tipul II din bioxidul de zirconiu şi sulfat feros au fost omogenizate în mediul de alcool în prezenţa unui adaos de 3 % azotat de potasiu. Pentru toate compoziţiile, tratamentul termic s-a făcut la 1100°C, timp de 5 ore. In continuare, masele s-au extras din creuzete şi s-au măcinat la dimensiuni sub 40 microni. Pe aceste mase s-a determinat structura cu un difractometru Philips, folosind radiaţia CuKα. In vederea evaluării capacităţii potenţiale de utilizare ca şi colorant ceramic, compoziţiile studiate au fost introduse în proporţie de 10-30% în fondantul cu compoziţia redată în tabelul 2

**Tabelul 2**

Compoziţia chimică a fondantului şi raportul fondant-colorant

| Compoziţia fondantului % oxizi | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $B_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | BaO | ZnO | $ZrO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 56,9 | 5,39 | 14,8 | 0,30 | 4,63 | 0,5 | 3,43 | 1,5 | 1,8 | 3,4 | 7,85 |
| Raportul Fondant | 70 | | 80 | | 90 | | | | | | |
| Colorant | 30 | | 20 | | 10 | | | | | | |

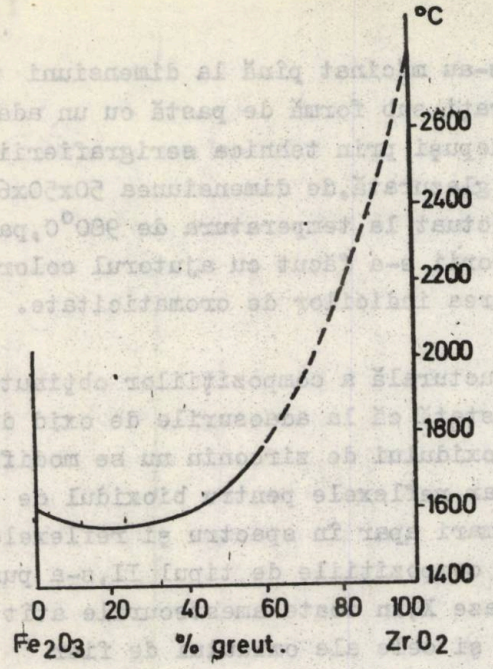



Fig.1.Diagrama de stare a sistemului $Fe_2O_3$-$ZrO_2$ după H.v.Wartenberg şi W.Gurr.

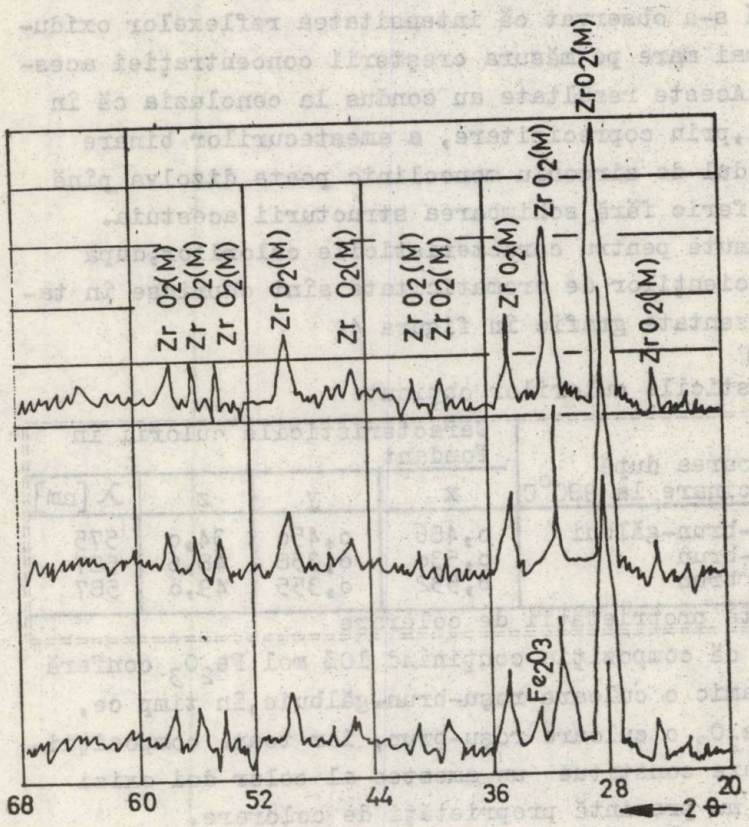



Fig.2. Roentgenogramele compoziţiilor I.

Pigmenţii şi fondanţii s-au măcinat pînă la dimensiuni sub 40 microni,au fost preparaţi sub formă de pastă cu un adaos de 3% alcool polivinilic şi depuşi prin tehnica serigrafierii pe epruvete plane de faianţă glazurată,de dimensiunea 50x50x6 mm.Tratamentul termic s-a efectuat la temperatura de 980°C,palier la 1 h,iar evaluarea culorii s-a făcut cu ajutorul colorimetrului MOMCOLOR,prin măsurarea indicilor de cromaticitate.

3. Rezultate şi discuţii.

Din analiza roentgenostructurală a compoziţiilor obţinute prin coprecipitare (I),se constată că la adaosurile de oxid de fier sub 20% mol,structura bioxidului de zirconiu nu se modifică (fig.2).In spectre apar doar reflexele pentru bioxidul de zirconiu.La concentraţii mai mari apar în spectru şi reflexele oxidului de fier.In schimb în compoziţiile de tipul II,s-a pus în evidenţă în spectrele de raze X,în toate amestecurile atît reflexele $ZrO_2$ monoclinic cît şi cele ale oxidului de fier (fig.3).Totodată s-a observat că intensitatea reflexelor oxidului feric este mai mare pe măsura creşterii concentraţiei acestuia în amestec.Aceste rezultate au condus la concluzia că în cazul preparării,prin coprecipitare, a amestecurilor binare $ZrO_2$-$Fe_2O_3$,bioxidul de zirconiu monoclinic poate dizolva pînă la 20% mol oxid feric fără schimbarea structurii acestuia.

Datele obţinute pentru caracteristicile culorilor,după calcularea coeficienţilor de cromaticitate sînt cuprinse în tabelul 3 şi reprezentate grafic în figura 4.

**Tabelul 3**

Caracteristicile culorilor obţinute.

| Compoziţii studiate | Culoarea după calcinare la 980°C | Caracteristicile culorii în fondant | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | x | y | z | λ [nm] |
| I - 10% | roşu-brun-gălbui | o,486 | o,45o | 34,o | 575 |
| - 20% | roşu-brun | o,53o | o,358 | 48,6 | 587 |
| - 30% | roşu brun | o,532 | o,355 | 49,o | 587 |
| II nu prezintă proprietăţii de colorare | | | | | |

Se constată că compoziţia conţinînd 10% mol $Fe_2O_3$ conferă colorantului ceramic o culoare roşu-brun-gălbuie,în timp ce, cele cu 20,30% $Fe_2O_3$ o culoare roşu-brun, iar toate compoziţiile de tipul II care constitue un amestec al celor doi oxizi de $ZrO_2$ şi $Fe_2O_3$ nu prezintă proprietăţi de colorare.

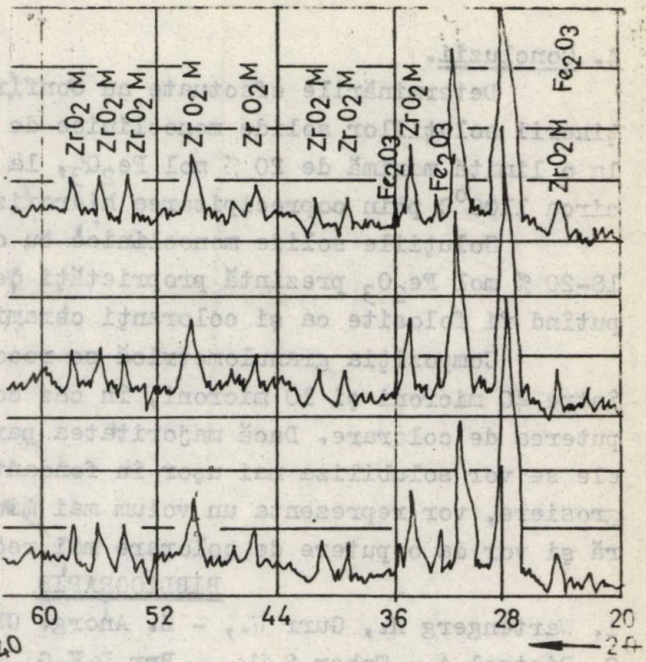



Fig.3. Roentgenogramele compoziţiilor II.

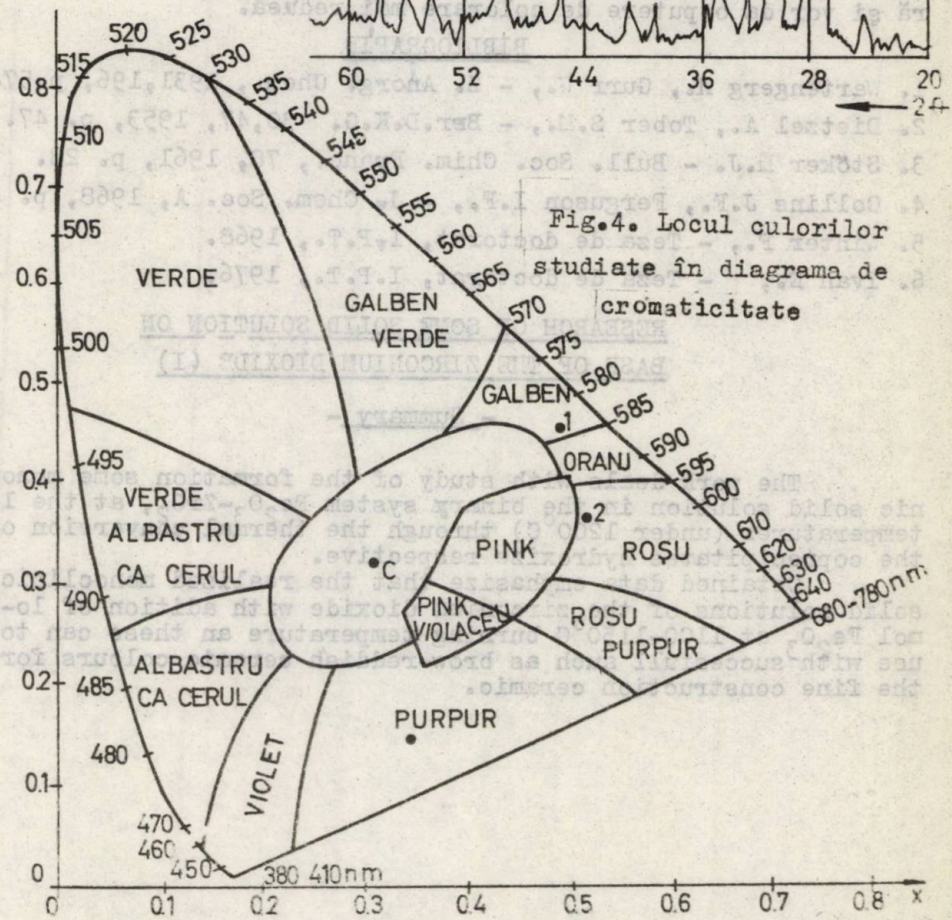



Fig.4. Locul culorilor studiate în diagrama de cromaticitate

4. Concluzii.

Determinările efectuate au confirmat posibilitatea obţinerii soluţiilor solide monoclinice de $Fe_2O_3$ în $ZrO_2$, pînă la o limită maximă de 20 % mol $Fe_2O_3$, la temperaturi joase de circa 1100°C prin coprecipitarea hidroxizilor acestora.

Soluţiile solide monoclinice cu conţinut cuprins între 18-20 % mol $Fe_2O_3$ prezintă proprietăţi de culoare stabilită putînd fi folosite ca şi coloranţi ceramici peste glazură.

Compoziţia granulometrică se recomandă să fie cuprinsă între 40 microni şi 10 microni, în caz contrar este afectată puterea de colorare. Dacă majoritatea particolelor sînt fine, ele se vor solubiliza mai uşor în fondant, iar dacă sînt mai grosiere, vor reprezenta un volum mai mic în stratul de glazură şi vor da o putere de colorare mai redusă.

BIBLIOGRAFIE

1. Wartengerg H., Gurr W., - Z. Anorg. Chem., 1931,196, p.574.
2. Dietzel A., Tober S.M., - Ber.D.K.G. 30,47, 1953, p. 47.
3. Stöker M.J. - Bull. Soc. Chim. Franc., 78, 1961, p. 28.
4. Collins J.F., Ferguson I.F., - J. Chem. Soc. A, 1968, p. 4.
5. Winter F., - Teza de doctorat, I.P.T., 1968.
6. Ivan E., - Teza de doctorat, I.P.T., 1976.

RESEARCH OF SOME SOLID SOLUTION ON BASE OF THE ZIRCONIUM DIOXIDE (I)

- Summary -

The work deals with study of the formation some monoclinic solid solution in the binary system $Fe_2O_3$-$ZrO_2$, at the low temperatures (under 1200°C) through the thermal conversion of the coprecipitates hydroxize respective.

Obtained data emphasize that the realized monoclinic solid solutions of the zirconium dioxide with adition of 1o-2o% mol $Fe_2O_3$ at 1100-1150°C burning temperature an these can to use with succesfull such as brow-reddish ceramic colours for the fine construction ceramic.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# STUDIUL SPECTROSCOPIC IN INFRAROSU SI VIZIBIL AL UNOR PIGMENTI IN SISTEMUL $NiO-TiO_2-aM_xO_y$

Tăvală T.P., Becherescu D., Savii Cecilia, Balint Agneta

Primită la redacţie: 8.02.1982

## 1. Introducere

Proprietăţile metalelor de tranziţie prezintă interes teoretic şi practic deosebit. Ilustrative sînt caracteristicile ionilor metalelor tranziţionale în reţele de oxizi. Înţelegerea naturii interacţiunilor ionice şi electronice ce au loc în reacţiile în stare solidă, care condiţionează detalii de structură, comportament magnetic şi însuşiri optice compuşilor oxidici, permite predicţia pentru selecţia reactanţilor chimici, raportul dintre aceştia şi chiar parametrii pirosintezei.

Una din tehnicile de studiu ale detaliilor de structură este spectroscopia în infraroşu care furnizează date complementare celor obţinute prin analiza roentgenostructurală şi argumentează diferenţele cromatice dintre compuşii izotipi.

Miller şi Wilkins [1] au demonstrat valoarea spectroscopiei în infraroşu pentru studiul compuşilor anorganici.

Studii de spectre infraroşii pentru compuşi coordinativi s-au făcut de către Nakamoto [2], Cotton [3] şi Rao [4]. Corelări între caracteristicile de culoare ale pigmenţilor şi efectul absorbţiei în infraroşu sînt puţine [5,6,7].

In prezenta lucrare s-a efectuat un studiu de spectroscopie în infraroşu pe compoziţiile de pigmenţi din sistemul oxidic $NiO-TiO_2-aM_xO_y$, în care M simbolizează cationi penta şi hexavalenţi.

## 2. Lucrări experimentale

Pulberile de pigmenţi avînd la bază sistemul oxidic $NiO-TiO_2$ au fost preparate în lipsa şi în prezenţa grupării oxidice $-aM_xO_y-$, în condiţii identice, prin metoda pirosintezei la temperaturile T şi T+400°C, cu un palier de 4 ore.

Raportul molar dintre oxizii de bază ai sistemului $NiO-TiO_2$ a fost de 1 : 1.

Gruparea $-aM_xO_y-$ reprezintă un adaos constant de 5%, în care M simbolizează cationii pentavalenţi: $Sb^{5+}$, $Bi^{5+}$, $V^{5+}$, $Nb^{5+}$ şi $Ta^{5+}$, precum şi cationii hexavalenţi: $Cr^{6+}$, $Mo^{6+}$ şi $W^{6+}$. Ionii $Sb^{3+}$ şi $Cr^{3+}$ în timpul tratamentului termic se oxidează la $Sb^{5+}$, respectiv $Cr^{6+}$.

La 1oo grame compoziţie s-au adăugat 3 grame de clorură de sodiu, sub formă de soluţie 1o%.

Prin studiul termodiferenţial [8] s-a apreciat ca optimi factorii termici T şi h pentru sinteza pigmenţilor vizînd nuanţa.

Analiza spectroscopică în IR a fost executată cu aparatul SPECORD-75 IR-Yena, R.D.G., în domeniul frecvenţelor 14oo-4oo $cm^{-1}$, pe pastile preparate prin dispersarea pulberii fine de pigment în bromură de potasiu, în raport de 1 : 47o.

Caracteristicile de culoare au fost determinate cu ajutorul colorimetrului HUNTERLAB, tip D 25 A-2, S.U.A. Calibrarea aparatului s-a făcut cu albul etalon caracterizat prin valorile: X = 82,41; Y = 84,5o; Z = 98,9o; L = 91,9o; a = -o,9 şi b = o,6. Condiţiile de lucru au fost menţionate în [9].

## 3. Rezultate şi discuţii

Pirosinteza pigmenţilor în sistemul oxidic $NiO-TiO_2$ fără şi cu adaos de grupări oxidice $M_xO_y$ conduce, în cazul raportului molar 1 : 1 dintre principalii reactanţi, la formarea metatitanatului de nichel, ca urmare a preferinţei pronunţate a ionilor $Ti^{4+}$ şi $Ni^{2+}$ pentru coordinarea octaedrică [7,1o].

In figurile 1,2 sînt prezentate spectrele IR ale compoziţiilor de pigmenţi $NiO-TiO_2-aM_2O_5$, iar în figurile 3,4 ale compoziţiilor de pigmenţi $NiO-TiO_2-MO_3$, menţionate în tabelul 1.

Sintezele realizate prin tratament izocron -h- la temperaturile T şi T+4oo°C au dezvoltat structura cristalină a ilmenitei, caracterizată în spectru printr-un palier la 685 $cm^{-1}$ şi prin două benzi de absorbţie la 56o şi 46o $cm^{-1}$ [11].

In spectrele IR ale pigmenţilor preparaţi la temperatura T°C, figurile 1 şi 3, se remarcă o uşoară perturbare a poziţiei benzilor de absorbţie, consecinţă a gradului de conversie diferit în compoziţii şi de specificitatea grupării $M_xO_y$, gradul de

oxidare al cationului M,electropozitivitatea sa,raza ionică şi fuzibilitatea oxidului.Acestea sînt în concordanţă cu constatările lui Tarte [12] cu privire la compuşii neizomorfi conţinînd acelaşi anion pentru care domeniul de absorbţie de înaltă frecvenţă rămîne acelaşi dar alura spectrului,adică a intensităţii,numărul şi poziţia benzilor sînt modificate.

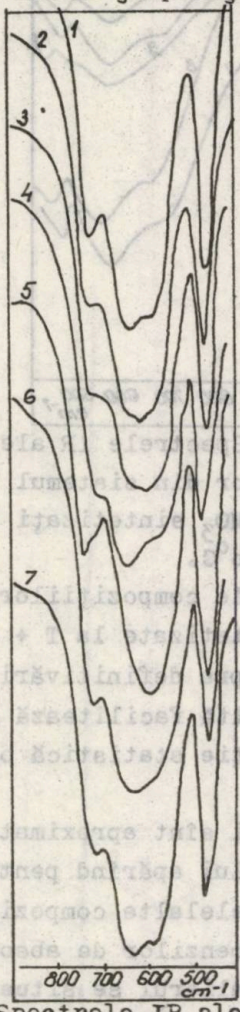



Fig.1.Spectrele IR ale pigmenţilor din sistemul NiO-$TiO_2$-a$M_2O_5$ sintetizaţi la T°C.

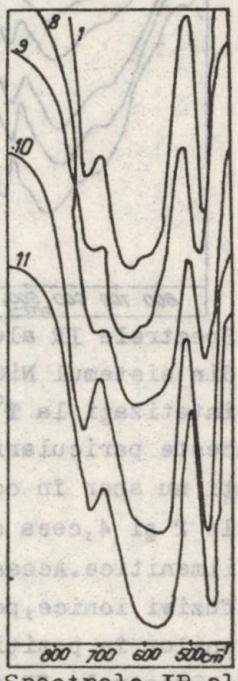



Fig.2.Spectrele IR ale pigmenţilor din sistemul NiO-$TiO_2$-a$M_2O_5$ sintetizaţi la T+400°C.

Din cele două figuri se remarcă devieri ale palierului şi benzilor de absorbţie spre numere de undă mai mari,fapt explicat prin coexistenţa diferitelor faze şi influenţării diferenţiate a vibraţiilor de valenţă $\nu_3$,asociate vibraţiilor de deformaţie

$\nu_4$ ale octaedrilor coexistenţi în compoziţiile [13].

Fig.3.Spectrele IR ale pigmenţilor din sistemul NiO-$TiO_2$-$aMO_3$ sintetizaţi la T°C.

Fig.4.Spectrele IR ale pigmenţilor din sistemul NiO-$TiO_2$-$aMO_3$ sintetizaţi la T + 400°C.

Aceste paricularităţi structurale ale compoziţiilor de pigmenţi nu apar în compoziţiile pirosintetizate la T + 400°C, figurile 2 şi 4,ceea ce argumentează asupra definitivării structurii ilmenitice.Această temperatură înaltă facilitează fenomenul difuziei ionice,permiţînd o distribuţie statistică ordonată a cationilor în poziţiile preferenţiale.

Spectrele IR ale acestor pigmenţi sînt aproximativ identice,nesemnificative devieri ale palierului apărînd pentru compoziţiile pigmenţilor 2 şi 7,tabelul 1.Celelalte compoziţii de pigmenţi condiţionează mici devieri ale benzilor de absorbţie spre numere de undă mai mari,în schimb palierul se situează la valori mai mici ale numerelor de undă,675 $cm^{-1}$ faţă de 685 $cm^{-1}$, ale metatitanatului -$NiTiO_3$- [7,11].

Devierea palierului spre numere de undă mai mici se reflectă,parţial,în închiderea nuanţei pigmenţilor obţinuţi la temperatura T+400°C,în comparaţie cu cei sintetizaţi la temperatura T°C(tabelul 1).

Tabelul 1

Valoarea caracteristicilor de culoare ale pigmenţilor pirosintetizaţi la temperaturile T şi T+400°C

| Nr. crt | $M_xO_y$ | Caracteristicile de culoare | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\lambda_d$, [nm] | | L | | a | | b | |
| | | T, °C | T+400, °C | T, °C | T+400, °C | T, °C | T+400, °C | T, °C | T+400, °C |
| 1. | - | 575,50 | 577,48 | 73,8 | 54,9 | -6,6 | -0,6 | 38,6 | 28,6 |
| 2. | $Sb_2O_3$ | 575,35 | 577,77 | 73,1 | 54,7 | -7,1 | -0,1 | 37,9 | 27,0 |
| 3. | $Sb_2O_5$ | 574,69 | 576,39 | 70,4 | 50,9 | -8,1 | -2,6 | 35,4 | 23,1 |
| 4. | $Bi_2O_3$ | 576,54 | 577,33 | 66,2 | 56,2 | -3,3 | -1,0 | 35,5 | 26,0 |
| 5. | $V_2O_5$ | 585,06 | 584,72 | 37,8 | 28,4 | 7,4 | 1,8 | 11,4 | 2,8 |
| 6. | $Nb_2O_5$ | 575,76 | 576,47 | 60,7 | 49,7 | -5,0 | -2,1 | 32,2 | 22,1 |
| 7. | $Ta_2O_5$ | 574,69 | 575,98 | 69,2 | 53,9 | -7,7 | -3,3 | 34,2 | 25,0 |
| 8. | $Cr_2O_3$ | 578,81 | 581,81 | 40,1 | 35,4 | 1,5 | 4,0 | 17,9 | 11,6 |
| 9. | $CrO_3$ | 578,76 | 582,23 | 41,4 | 37,9 | 1,4 | 4,5 | 19,4 | 12,9 |
| 10. | $MoO_3$ | 580,23 | 580,24 | 47,3 | 42,7 | 4,6 | 3,8 | 22,1 | 18,5 |
| 11. | $WO_3$ | 576,76 | 579,60 | 68,9 | 47,8 | -2,9 | 2,9 | 35,6 | 19,7 |

Lungimea de undă dominantă, $\lambda_d$, exprimă valoarea nuanţei pigmenţilor, iar L, luminozitatea relativă.

Valorile a şi b reprezintă conţinutul cromatic al pigmenţilor. Cînd au valori pozitive semnifică conţinutul în roşu, respectiv în galben. Dacă valorile sînt negative marchează conţinutul în verde, respectiv în albastru.

Nuanţa galbenă a pigmenţilor este dată de raportul valorilor b/a, iar nuanţa ocru este marcată de creşterea raportului a/b.

Din tabel se desprinde că pigmenţii se caracterizează prin nuanţe galben-verzui şi nuanţe ocru.

Dintre compoziţiile conţinînd grupările pentavalente, nuanţă ocru (închisă) prezintă numai pigmentul conţinînd $V_2O_5$, iar dintre compoziţiile conţinînd grupări hexavalente pigmenţii cu $CrO_3$ şi $MoO_3$.

Cu ridicarea temperaturii se constată accentuarea efectului batocrom al nuanţelor tuturor pigmenţilor.

Implicaţiile de fineţe pe care le angajează interacţiile ionice, în condiţiile de sinteză şi micile anomalii în aranjamentul structural al pigmenţilor sînt reflectate în variaţia caracteristicilor de culoare.

Concluzii

Datele lucrării completează rezultatele obţinute prin alte tehnici de studiu ale structurii şi culorii pigmenţilor anorganici dezvoltate în limitele sistemului oxidic $NiO-TiO_2-aM_xO_y$, confirmînd rolul activităţii specifice al adaosurilor oxidice şi al condiţiilor de sinteză asupra caracteristicilor de culoare.

BIBLIOGRAFIE


1.- Miller,F.A. and Wilkins,C.H.,Anal.Chem.24,1952,p.1253

2.- Nakamoto,K.,Infrared Spectre of Inorganic and Coordinati Compounds,Part.III,Wiley,New York,1963,p.141.

3.- Cotton,F.A.,Modern Coordination Chemistry,J.Lewis and R.J.Wilkins,Eds.,Interscience,New York,1960,Chap.S.

4.- Rao,C.N.R.,Chemical Applications of Infrared Spectroscop Academic Press,New York,1963.

5.- Kalinskaia,T.V.,Lobanova,L.B. ,Pologin,J.V.,Prikl.Himii, 52,1,179,p.69.

6.- Kalinskaia,T.V.,Lobanova,L.B.,Pologin,J.V.,Kotikov,V.S., J.Prikl.Himii,53,9,1980,p.2097.

7.- Zaharescu Maria şi Macarovici,C.Gh.,Revue Roumaine de Chimie,16,9,1971,p.1323.

8.- Tăvală,T.P.,Rev.de chimie,31,7,1980,p.667.

9.- Tăvală,T.P.,Rev.de chimie,32,12,1981,p.1182.

10.- Datta,R.K. et Roy,R.,Kist.,1965,p.470.

11.- Moenke,H.,Mineral spektren,Berlin,1962,2,12.

12.- Tarte,P.,Mem.Acad.Roy.Belg.,35,4A(46),1965,p.211.

13.- Last,J.T.,Phys.Rev.105,1977,p.1740.


SPECTROSCOPIC STUDY IN INFRARED AND VISIBLE OF SOME PIGMENTS IN THE $NiO-TiO_2-aM_xO_y$ SYSTEM


Abstract

There vere achieved the absorbtion spectra in IR of some pyrosynthetized pigments in the $NiO-TiO_2-aM_xO_y$ system. The characteristic of the M-O bond,specific for the $M_xO_y$ oxide as well as the details of the crystaline structure distortion, conditions vibrations with frecquencies that are located in close ranges,with implications in the spectral radiation absorbtion and with effects that are characterized in the cromaticity differences of pigments.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# CERCETARI DE LABORATOR ASUPRA PROCESULUI DE HIDROLIZA A UREEI

Iovi A., Urdea V., Pârlea G.

Primită la redacţie: 27.01.1982

## 1. Introducere

O atenţie deosebită, atît pe plan naţional, cît şi mondial, se acordă fabricării îngrăşămintelor concentrate cu azot, în special fabricării ureei [1]. In procesul tehnologic de obţinere a ureei rezultă condens, respectiv ape reziduale, cu conţinut de amoniac şi uree. In prezent pierderile de uree cu condensul aburului secundar atinge 1-2% din producţie, ceea ce determină o impurificare a apelor reziduale. Conţinutul ureei în condens poate atinge valori de pînă la 50 g/l [2]. Pentru ca apele reziduale să poată fi deversate în rîuri, concentraţia ureei în apele de proces trebuie să fie sub 0,2 g/l [3]. Ca atare este necesară o purificare înaintată de uree a apelor de proces, înainte de deversarea lor în rîuri.

Metoda cea mai eficientă de eliminare a ureei din apele de proces este hidroliza ei cu recuperarea ulterioară a amoniacului [1].

In literatura de specialitate există puţine date despre procesul de hidroliză a ureei în soluţii apoase [4-6], respectiv despre realizarea industrială a reducerii conţinutului de uree în condensul de proces [2,3,7].

Ureea hidrolizează în mediul apos la temperaturi mai mari de 80°C, la 130°C transformîndu-se în amoniac şi bioxid de carbon [1]. Procesul decurge cu viteză mică chiar la temperaturi ridicate (180 - 190°C) [5]. Ca atare hidroliza ureei în aceste condiţii (temperatură ridicată şi durată mare a procesului) nu prezintă interes din punct de vedere practic, nefiind economică.

Prin urmare, este necesar să se stabilească condiţiile în care procesul de hidroliză să decurgă cu viteză mare şi practic

total , respectiv să prezinte interes din punct de vedere practic .

In acest scop, cercetările de laborator au urmărit stabilirea condiţiilor optime ale procesului de hidroliză a ureei în soluţii apoase , în mediu bazic .

Cercetările de laborator s-au efectuat asupra unor soluţii apoase de uree cu conţinut asemănător cu apele de proces .Hidroliza ureei s-a realizat în mediul bazic de hidroxid de sodiu . Pentru obţinerea soluţiilor de o anumită concentraţie şi raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ s-au folosit substanţe chimic pure .

Studiul hidrolizei ureei la temperatura de fierbere a soluţiei la presiunea atmosferică s-a realizat într-un balon cu refrigerent descendent , utilizîndu-se un volum de 250 $cm^3$ soluţie de concentraţie constantă şi raport $NaOH:CO(NH_2)_2$ bine determinat .Procesul de hidroliză s-a urmărit în timp, prin luare de probe , care s-au analizat prin metoda spectrocolorimetrică (reactiv paradimetilaminobenzaldehidă)folosind spectrocolorimetrul SPEKOL .

In prezenta lucrare se prezintă rezultate_le cercetărilor de laborator privind influenţa unor parametrii ai procesului (timp, concentraţia ureei, raportul molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ )asupra gradului de hidroliză a ureei în soluţii apoase în mediu bazic.

2.Influenţa concentraţiei ureei

Procesul de hidroliză a ureei în soluţii apoase a fost efectuat la temperatura de fierbere a soluţiilor la presiunea atmosferică pentru diferite concentraţii ale soluţiei, la timp de reacţie variabil şi raport molar $NaOH : CO(NH_2)_2 = 2:1$ .

Datele experimentale sînt prezentate în figurile 1 şi 2 .

Din datele experimentale rezultă că la toate concentraţiile soluţiilor gradul de hidroliză creşte odată cu mărirea timpului de reacţie .

La acelaşi timp de reacţie , gradul de hidroliză a ureei creşte odată cu mărirea concentraţiei ureei pînă la 10 g/l şi rămîne constant la concentraţii mai mari .

Pentru a atinge acelaşi grad de hidroliză, în cazul soluţiilor cu un conţinut mai mic de 10 g/l uree, concentraţia minimă a hidroxidului de sodiu în soluţie trebuie să fie 4 g/l .

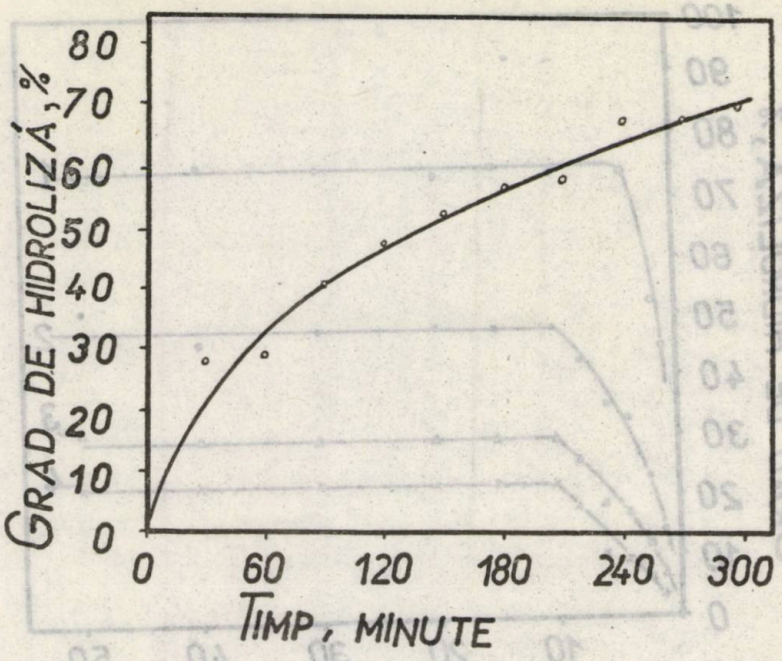



Fig.1 .Dependența gradului de hidroliză a ureei de timpul de reacție la temperatura de fierbere , pentru soluții cu 10 g/l uree, la raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2 = 2:1$.

3. Influența raportului molar $NaOH: CO(NH_2)_2$

Determinările experimentale privind influența raportului molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ asupra gradului de hidroliză a ureei au fost efectuate la temperatura de fierbere a soluțiilor la presiunea atmosferică pentru o concentrație de 10 g/l uree , la timp de reacție variabil și la diferite rapoarte molare $NaOH:CO(NH_2)_2$ .

Datele experimentale sînt redate în figurile 3 și 4 .

Din datele experimentale rezultă că odată cu creșterea timpului de reacție gradul de hidroliză a ureei se mărește pentru toate rapoartele $NaOH:CO(NH_2)_2$ .

La același timp de reacție gradul de hidroliză crește odată cu mărirea raportului molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ pînă la $NaOH:CO(NH_2)_2 = 1:1$, rămînînd apoi constant , indiferent de timpul de reacție.

La raport $NaOH:CO(NH_2)_2 < 0,25:1$ procesul de hidroliză are loc în proporție redusă , sub 10 % , indiferent de durata lui .

Deci pentru a atinge un grad de hidroliză maxim, pentru un anumit timp de reacție , este necesar să se lucreze cu un

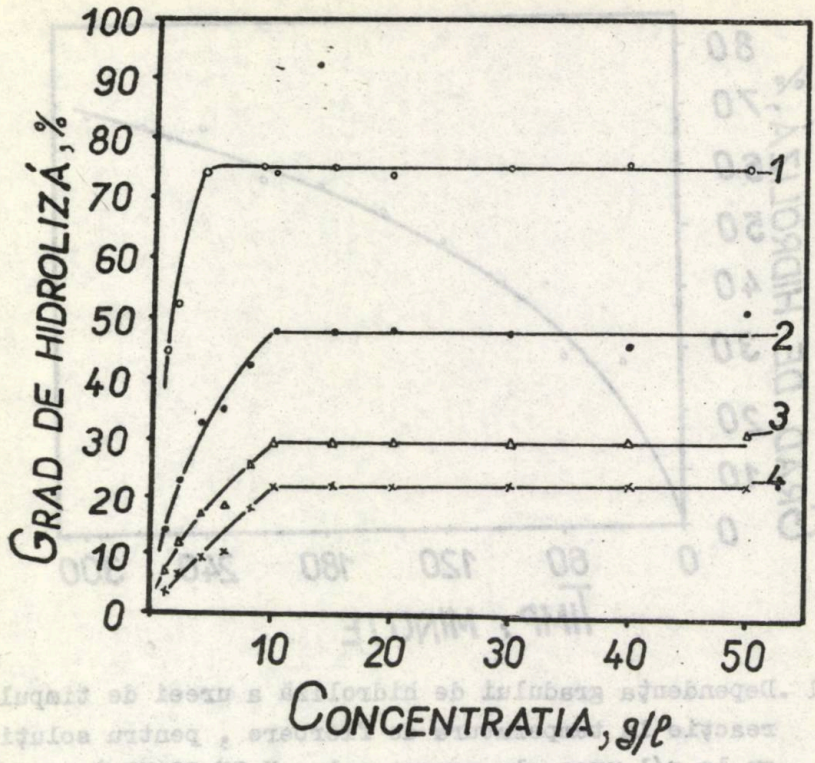



Fig.2 . Dependența gradului de hidroliză a ureei de concentrația ureei în soluție la raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ = 2:1 , la temperatura de lol°C și timp diferit de reacție .

1- 3oo minute ; 2- 12o minute; 3-6o minute; 4-3o minute .

raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2 > 1:1$ .

Gradul de hidroliză în condițiile temperaturii de fierbere a soluțiilor de uree la presiunea atmosferică nu depășește valoarea de cca.75% la un timp de reacție mai mare de 3oo minute, indiferent de concentrația ureei și raportul molar $NaOH:CO(NH_2)_2$.

4.Concluzii

Pe baza determinărilor experimentale s-a stabilit că în condițiile temperaturii de fierbere a soluțiilor de uree la presiunea atmosferică gradul de hidroliză a ureei în mediu bazic depinde de parametrii procesului (concentrația ureei, raportul molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ , timpul de reacție ) .

Gradul de hidroliză a ureei , pentru ceilalți parametrii dați , se mărește odată cu creșterea duratei procesului .

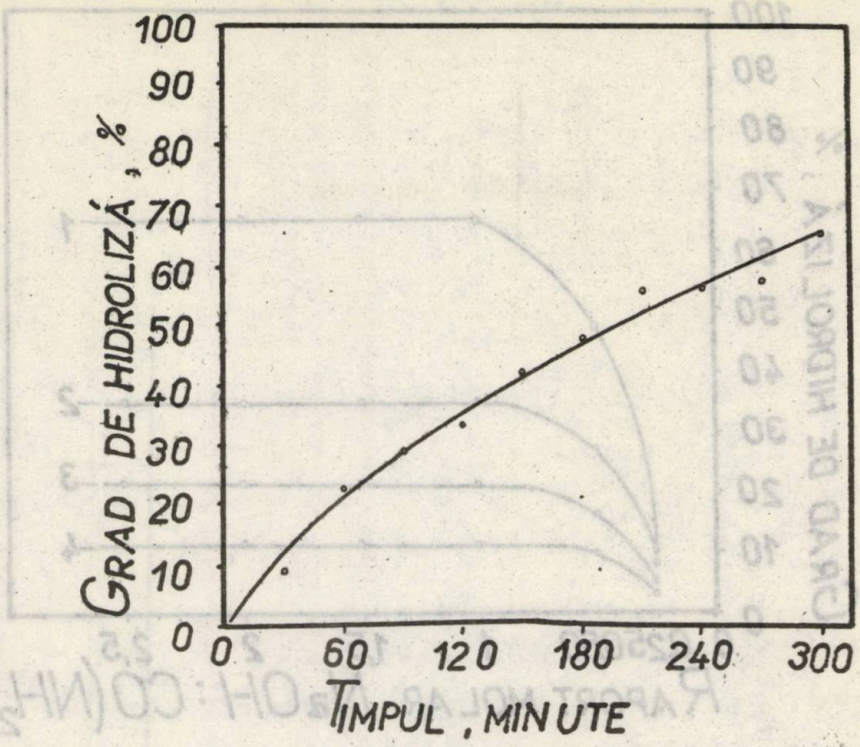



Fig.3. Dependența gradului de hidroliză a ureei de timpul de reacție pentru o concentrație de 1o g/l uree, la temperatura de fierbere și raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2$= 1,5:1.

La raport molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ constant și timp de reacție dat gradul de hidroliză a ureei crește odată cu mărirea concentrației ureei pînă la 1o g/l și apoi rămîne constant.

La concentrație constantă a ureei și timp de reacție dat, gradul de hidroliză a ureei crește odată cu mă rirea raportului molar $NaOH:CO(NH_2)_2$, devenind constant la rapoarte $NaOH:CO(NH_2)_2 \geq 1:1$.

Gradul de hidroliză a ureei la temperatura de fierbere și presiunea atmosferică nu depășește valoarea de cca 75% la un timp de reacție de peste 3oo minute în condițiile studiate.

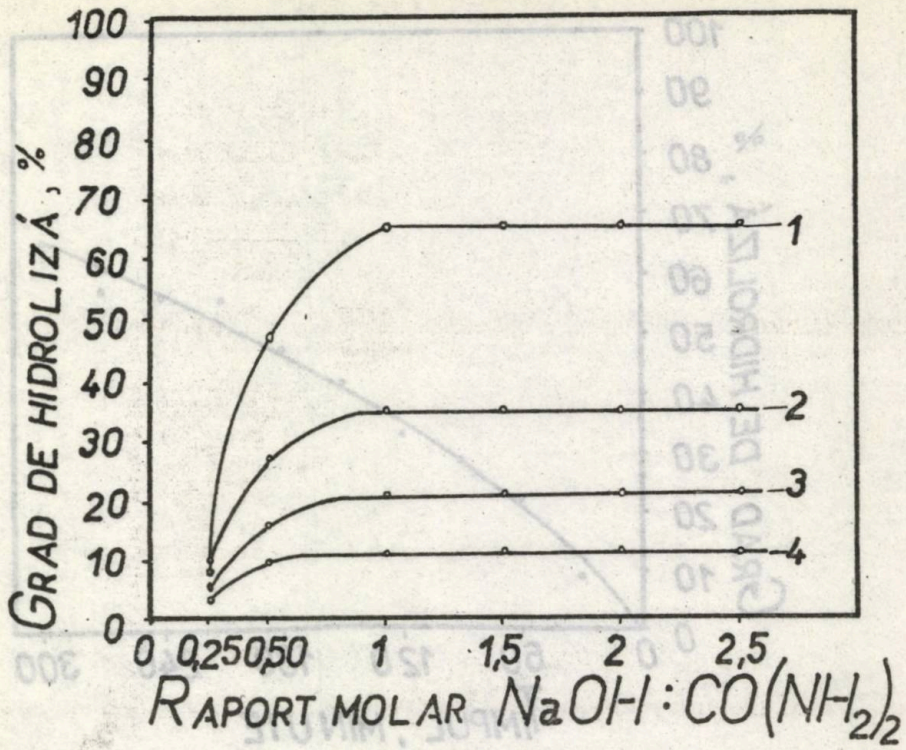



Fig.4. Dependența gradului de hidroliză a ureei de raportul molar $NaOH:CO(NH_2)_2$ pentru o concentrație de 10 g/l uree, la temperatura de fierbere și timp diferit de reacție : 1 - 300 minute ; 2-120 minute; 3-60 minute; 4- 30 minute.

BIBLIOGRAFIE

1. Iovi A.,Tehnologia îngrășămintelor minerale ,Ed.didactică și pedagogică, București, 1977

2. Harlampovici G.D.,Cudreașova R.I.,Him.prom.,nr.3,1976,p.30

3. Lagana V..Schmid G.,Hydroc.proces.,54,nr.7,1975,p.102

4. Baranski A.,Chem.Stasowana,7,1963,p.4

5. Cucereavîi V.I.,Zinoviev G.N.,Coșcerencov N.N.,J.pricl.him., 42,nr.7, 1969 , p.1596

6. Cucereavîi V.I..Lebedeev V.V.,Sintez i primenenie carbamida, Izd.Himia, Leningrad , 1970

7. Hoffman E.R.,Fidler R.K.,Hydroc.proces.,56,nr.8,1976,p.111

LABORATORY RESEARCHES ON THE HYDROLYSES PROCESS OF UREA

Summary

The paper presents the laboratory researches on the hydrolyses process of urea in aqueous basic solutions. It has beenestablished that under the conditions of the boiling temperature of the urea solutions at atmospheric pressure the hydrolyses degree of the urea depend upon the parameters of the process(concentration of urea , molar ratio of $NaOH:CO(NH_2)_2$, reaction time).

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# STUDY REGARDING THE CORELATION OF THE CHEMICAL STRUCTURE AND PHOTOELASTIC PROPERTIES,BASED ON POLYMER MODELS.II.SYNTHESIS OF COPOLYMER PLATES OF METHYL METHACRYLATE WITH TETRAFUNCTIONAL COMONOMERS

Nanu I., Ciopor Rozalia,Sărăcovan I.,Rogna Margareta

Received: 26.02.1982

## 1.Introduction

The importance of MM-copolymer synthesis with bi - and tetrafunctional monomers results from both theoretical and particularly practical necessities.Literature concerning acrylic copolymers synthesis is extremely comprehensive. MM copolymerization with tetrafunctional comonomers is of particular interest since this determines the formation of three-dimensional copolymers.

Copolymerization,more exactly three-dimensional copolymerization is subject to further improvement [1-7,11,8]. Due to the difference between the reactivities of certain comonomers mixtures nonhomogeneity may occur in the chain composition and structure units during the chain formation [7].

In general,the programme of synthesis as well as the technique are thoroughly subordinated to the final purpose.

In order to obtain some MM copolymer models employed in the photoelastic investigations our study presents the synthesis of these plate copolymers by using a constant technique under the same conditions which enable the comparison of these copolymers.

## 2. Experimental

In the process of obtaining the earlier suggested models acquired from MM copolymers with various comonomers for photoelastic researches,difficulties related to the synthesis of some tetrafunctional methacrylic monomers ( some

newly synthesized monomers and other existing only in literature) arise; the lack of a corresponding standard laboratory equipment for the synthesis of copolymer plates has been another difficulty we had to cope with.

The programme of synthesis involves bulk radicalic copolymerization of MM with aliphatic, aromatic and aliphatic-aromatic comonomers the technique and the conditions of copolymerization being indicated in an other paper.

Table 1. Short terms for monomers and MM copolymers

| Substance | Comonomers | | Copolymers | |
|---|---|---|---|---|
| | Short term. | Quantity % gr. | Copolymer variation I | Copolymer variation II |
| Hydrochinone dimethacrylate | DMH | 2 | C-DMH-2 | C-DMH-2P |
| | DMH | 5 | C-DMH-5 | C-DMH-5P |
| | DMH | 10 | C-DMH-10 | C-DMH-10P |
| Diethyleneglycol hydrochinone dimethacrylate | DMHDEG | 2 | C-DMHDEG-2 | C-DMHDEG-2P |
| | DMHDEG | 5 | C-DMHDEG-5 | C-DMHDEG-5P |
| | DMHDEG | 10 | C-DMHDEG-10 | C-DMHDEG-10P |
| Dian dimethacrylate | DMD | 2 | C-DMD-2 | C-DMD-2P |
| | DMD | 5 | C-DMD-5 | C-DMD-5P |
| | DMD | 10 | C-DMD-10 | C-DMD-10P |
| 2,2 Dianol dimethacrylate | DMD 22 | 2 | C-DMD 22-2 | C-DMD 22-2P |
| | DMD 22 | 5 | C-DMD 22-5 | C-DMD 22 5P |
| | DMD 22 | 10 | C-DMD 22-10 | C-DMD 22-10P |
| Divinyl benzene | DVB | 2 | C-DVB-2 | C-DVB-2P |
| | DVB | 5 | C-DVB-5 | C-DVB-5P |
| | DVB | 10 | C-DVB-10 | C-DVB-10P |
| Diallyl phtalate | DAP | 2 | C-DAP-2 | C-DAP-2P |
| | DAP | 5 | C-DAP-5 | C-DAP-5P |
| | DAP | 10 | C-DAP-10 | C-DAP-10P |
| Ethylenglycol dimethacrylate | DMEG | 2 | C-DMEG-2 | C-DMEG-2P |
| | DMEG | 5 | C-DMEG-5 | C-DMEG-5P |
| | DMEG | 10 | C-DMEG-10 | C-DMEG-10P |
| Styrene | S | 2 | C-S-2 | C-S-2P |
| | S | 5 | C-S-5 | C-S-5P |
| | S | 10 | C-S-10 | C-S-10P |

Table 1 presents comonomers, series of synthesized copolymers as well as the short terms to be further used. The copolymer composition for the two variations of synthesis are given in Table 2.

Table 2. Composition of the reaction mixtures of MM copolymer with tetrafunctional comonomers obtained in variation I and II

| Copolymer with: | Molar ratio: Comonomer / MM variation I | Molar ratio: Comonomer / MM variation II | Copolymer with: | Molar ratio: Comonomer / MM variation I | Molar ratio: Comonomer / MM variation II |
|---|---|---|---|---|---|
| DMH 2 | 0,0082 | 0,0082 | DVB 2 | 0,0156 | 0,0156 |
| DMH 5 | 0,0213 | 0,0213 | DVB 5 | 0,0404 | 0,0404 |
| DMH 10 | 0,0451 | 0,0451 | DVB 10 | 0,0851 | 0,0854 |
| DMHDEG 2 | 0,0087 | 0,0082 | DAP 2 | 0,0082 | 0,0082 |
| DMHDEG 5 | 0,0224 | 0,0224 | DAP 5 | 0,0213 | 0,0213 |
| DMHDEG 10 | 0,0474 | 0,0474 | DAP 10 | 0,0451 | 0,0451 |
| | | | DAP 15 | 0,0717 | 0,0717 |
| DMD 2 | 0,0078 | 0,0077 | DMEG 2 | 0,0103 | 0,0102 |
| DMD 5 | 0,0199 | 0,00199 | DMEG 5 | 0,0265 | 0,0265 |
| DMD 10 | 0,0420 | 0,0420 | DMEG 10 | 0,0560 | 0,0561 |
| DMD 22-2 | 0,0045 | 0,0044 | S 2 | 0,0196 | 0,0196 |
| DMD 22-5 | 0,0116 | 0,0116 | S 5 | 0,0505 | 0,0505 |
| DMD 22-10 | 0,0245 | 0,0245 | S 10 | 0,1068 | 0,1068 |

## 3. Results and discussions regarding the concentration of comonomers in copolymers

Our investigations have led to the synthesis of MM-copolymer plates, without defects and internal stresses, suitable for the manufacturing of models for photoelastic researches. M.S.Zlotnikov [9,10] has synthesized under corresponding conditions MM-copolymers with DMEG 2-18 %. He did not mention that he had obtained plates with bubbles or stresses. In our investigations the comonomer concentration has been almost in all cases within the limit of 10 % due to the occurrence of bubbles, internal stresses and turbulence.

Taking into account our proposed objective a synthesis of all copolymers carried out with same technique and under the same conditions has become necessary and obligatory although some of these copolymers are arleady mentioned in literature (e.g.MM-DMEG copolymers).

In the MM copolymerization (variation I ) for an increased concentration above 1o%,plates with bubbles and accentuated internal stresses have been obtained,this situation being acceptable for most comonomers.Contraction in bulk polymerization is increased(approx.2o%).Varions types of tightness do not allow the gaskets to follow the mass reaction during copolymerization.Since we eant to obtain through synthesis non-stressed plates with contractions as reduced as possible,a 1o% comonomer maximum concentration in the copolymerization mixture (first variation) has been established.

It would be of interest to obtain,on purpose,copolymers in the presence of a 2o% PMM in MM solution ( second variation) under constant control. With this experimental technique difficulties related to tightness and contraction have been eliminated.The synthesis have been carried out with the purpose of observing to what extent the homogeneous compound can be achieved and also its influence exerted on the photoelastic effect.

In a certain comonomer concentration dependent on its chemical nature is exceeded a phenomenon of incompatibility visible due to the turbulence of plates,occurs.The presence of PMM in the copolymerization mixture disturbs the achieved arrangement which has been determined by monomer reactivity.Various types of polymers occur.They do not result in homogeneous mixtures above a certain limit.These " non - homogeneities " are considered to be the reason why the turbulence of plates should occur.This phenomenon occurs even before it can be visualised,while the plates remaining transparent.The phenomenon can be put into evidence by varying some optical properties.We are particularly interesed in the phenomenon of turbulence since the materials to be used in photoelastic investigations should be penetrated by polarized light.Turbulence of plates occurs to a lesser extent in

C - DMH - P , C - DMD - P, C - DVB - P copolymers for 5 % comonomer concentrations.For concentrations of 1o % comonomer C - DMH - 1oP , C - DMD - 1oP, C - DVB - 1o P copolymers being highly turbulent they cannot be used in photoelastic researches.

The data reported above which are based on experimental investigations agree with the results presented by H.Wesslau [11] . He point out the co - occurance of several reactions which take place in the three dimensional copolimerization resulting in a polymer mixture.

## 4.Conclusions

1. MM copolymers have been synthesized with various comonomers ( aliphatic,aromatic and aliphatic - aromatic ) with the purpose of obtaining the previously proposed models for photoelastic studies.

2. Comonomer maximum concentration for the two variations of copolymerization has been established.

For the synthesis of copolymer models for photoelastic investigations werw used bulk radicalic copolimerization.

## REFERENCES


1.- Zaharov S.K.,Medvedeeva L.I.,Arbuzova I.A. and Kuvşinskii E.V.,Vîsokomolek.Soedin.,7/9,1554 (1965)

2.- Corciovei M.,Korşak V.V.,Vinogradova S.V.,Vîsokomolek. Soedin.,7/1, 15o-155 (1965)

3.- Allen C.C.,Oraby W.,Squire D.R.,Stahel E.P. and Stanett V.,J.Makromolek.Sci.Chem.,A 8/5,965,(1974)

4.- Hwa J.C.H.,J.Polymer Sci.,58,715 (1962).

5.- Jokl J.,Kopecek J. and Lim D.,J.Polymer Sci., A-1, 6/11,3o41 (1968).

6.- Matsumoto A.,Skoda S.,Harada T. and Masayoshi O., Kogyo Kagaku Zasshi,7o/6, 1oo7 - 1o16;(C.A.69, 1o786s (1968)

7.- Cover H.W. and Wicker T.H.,Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol.I, Interscience Publishers (John Wiley & Sons Inc.), New - York, 1966, p.246.

8.- Pat.Jap. 1 524 549 (1966) ; C.A. 71,82745 e (1969)

9.- Zlotnikov M.S.,Arbuzova I.A. amd Kuvşinskii E.V., Vîsokomolek.soedin., (A) 1o/1, 41-45 (1968).

1o.- Zlotnikov M.S.,Vîsokomolek. soedin., (A), 14/9, 2o15 - 2o81 (1972).

11.- Wesslau H.,Die angewandte Makromol. Chem., 1/12, 3o(1967).

## STUDIUL PE MODELE DE POLIMERI AL CORELATIEI STRUCTURA CHIMICA - PROPRIETATI FOTOELASTICE.II. SINTEZA PLACILOR DE COPOLIMERI AI METACRILATULUI DE METIL CU COMONOMERI TETRAFUNCTIONALI

Rezumat

In lucrare se prezintă sinteza în condiţii proprii a unor copolimeri ai metacrilatului de metil cu comonomeri tetrafuncţionali cu structură alifatică ( dimetacrilat de etilen glicol ) , aromatică ( dimetacrilat de hidrochinonă, dimetacrilat de dian) şi aromatic - alifatică ( dimetacrilat de hidrochinon dietilen glicol, dimetacrilat de dianol 2,2 ), utilizaţi în obţinerea de modele pentru studii fotoelastice.

Plăcile astfel realizate pentru a fi utilizate în fotoelasticitate sînt obţinute din sinteză,transparente,complet lipsite de tensiuni interne,fără bule şi incluziuni.

Buletinul Ştiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# UNTERSUCHUNGEN EINIGER UMGEKEHRTER WEICHMACHER VI. DIESTER EINIGER DIOLE MIT 2-METHYLPHENOXYESSIGSÄURE

Manoviciu Virginia, Manoviciu I. und Coşeriu Carolina

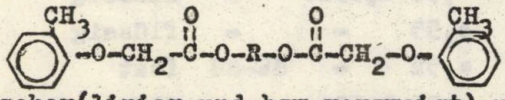
Eingegangen am: 12.02.1982

## 1. Einleitung

In verangehenden Arbeiten dieser Reihe [1 - 5] wurde festgestellt, dass einige Diester der Glykole mit Phenoxyessigsäure Weichmachereigenschaften gegenüber PVC aufweisen. Es war daher interessant das Studium einiger Diester der Glykole mit kernsubstituierten Phenoxyessigsäure im Sine der Untersuchung der Beziehungen zwischen der Struktur und den Eigenschaften in der Reihe "umgekehrter Weichmacher" vorzunehmen.

Es ist bekannt dass einige Derivate dieser Säuren weitgehend als Pflanzenhormone, Pflanzenschutzmittel, Substanzen mit Anti-Krebswirung, Korresionsschutzmitel, feste Agentien zur Förderung der Kristallisierung des Polyprepylens [6-10]..usw, Verwendung gefunden haben.

Die verliegende Arbeit widergibt die Ergebnisse bezüglich der Synthese, der Eigenschaften und Bewertung als Weichmacher einiger Diester von Dielen mit 2-Methylphenoxyessigsäure von folgender allgemeinen Formel:



wobei R der Rest der Didyoxykenponente aliphatischer (liniar und bzw. verzweigt) und aliphatisch-aromatischer Natür ist.

## 2. Experimenteller Teil

Zur Synthese wurden folgende Substanzen herangezogen:

2-Methylphenoxyessigsäure (von uns nach [11] dargestellt)
p-Toluolsulphonsäure Monohydrat, ApTs (Merck)
1-Athylenglykol (Austranal)
2-1,3Propylenglykol (Merck)
3-1,4-Butylenglykol (Riedel-De-Haen A.G.)
4-1,5-Pentylenglykol (Merck)
5-1,6-Hexylenglykol (Bayer A.G.)
6-1,2-Propylenglykol (Austranal)
7-1,3-Buthylenglykol (Fluka A.G.)
8-2,3-Butylenglykol (Fluka A.G.)

9 - Neopentylglykol (B.A.S.F.)
1o - Diäthylenglykol (C.P.Ploiești - Brazi )
11 - Dipropylenglykol (Fluka A.G.)
12 - Triäthylenglykol (Fluka A.G.)
13 - bis(Hydroxymethyl)cyclohexan (Fluka A.G.)
14 - Dianol 2,2 (Ketyen)
15 - Dianol 3,3 (Ketyen)
16 - Hydrochinon-dihydroxy-äthyläther (Bayer A.G.)

Die Synthesen der Ester wurden unter den in [1 - 5] und in Tab.1 exemplifizierten Bedingungen dargestellt.

Tabelle 1. "Modell" - Bedingungen zur Synthese der Ester

| Reaktanten molares Verhältnis Säure/Diol | Katalysater Ap T S (%) | Schleppmittel Toluol/Reaktionsmasse | Temp. °C | Umsetzung (%) |
|---|---|---|---|---|
| 2,1 : 1 | 1 | 1 : 1 | Siedetemp. 11o - 12o | 8o-9o |

## 3.Ergebnisse und Diskussion

Die dargestellten Ester wurden anhand bewährter Methoden (Tab.2) charakterisiert.

Tabelle 2. Die wichtigsten Eigenschaften der Ester

| Ester x) | M | Verseifungszahl mg KOH/g ber. | Verseifungszahl mg KOH/g gef. | Säurezahl mgKOH/g | $n_D^{22}$ | SP °C | Aussehen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 358,oo | 212,8 | 22o,5 | o,77 | - | 51-54 | fest |
| 2 | 372,oo | 3o1,o | 299,9 | o,74 | - | 56-58 | fest |
| 3 | 386,oo | 29o,2 | 295,3 | o,71 | - | 84-86 | fest |
| 4 | 4oo,15 | 279,9 | 283,4 | o,32 | 1,5325 | - | flüssig |
| 5 | 414,oo | 27o,4 | 274,2 | o,79 | 1,5342 | - | flüssig |
| 6 | 372,oo | 3o1,6 | 3o4,o | o,95 | 1,531o | - | flüssig |
| 7 | 386,oo | 29o,2 | 293,9 | o,55 | - | - | flüssig |
| 8 | 386,oo | 29o,2 | 297,3 | o,52 | - | 86-88 | fest |
| 9 | 4oo,15 | 279,9 | 282,1 | o,28 | 1,528o | - | flüssig |
| 1o | 4o2,oo | 278,6 | 278,8 | o,54 | 1,5235 | - | flüssig |
| 11 | 43o,oo | 26o,5 | 262,3 | o,96 | 1,5255 | - | flüssig |
| 12 | 446,oo | 276,4 | 28o,5 | o,71 | - | 93-96 | fest |
| 13 | 44o,oo | 254,5 | 26o,7 | o,69 | - | 7o-73 | fest |
| 14 | 612,oo | 183,o | 178,o | o,79 | 1,5688 | - | flüssigzäh |
| 15 | 64o,oo | 175,o | 177,1 | o,47 | 1,56o8 | - | flüssigzäh |
| 16 | 494,oo | 226,7 | 258,4 | o,44 | - | 129-132 | fest |

x) Die Zahl entspricht den im Versuchsteil angegebenen Glykolen

Aus den in Tab.2 angegebenen Daten ist ersichtlich dass ein Teil der dargestellten Diester flüssig sind und sich somit zur Bearbeitung des PVC anhand üblicher Methoden eignen. Alle Produkte weisen eine Säurezahl von unter 1 mg KOH/g auf, und entsprechen auch aus diesen Standpunkt einer für die Ester - Weichmacher nötigen Bedingung.

Die IR Spektren beweisen die Ester-Struktur,anhand der diesem System charakteristischen Banden :Valenzschwingung C=O bei 175e - 1735 $cm^{-1}$,gekoppelte Vallenzschwingung,C-C der Estergruppe um 13ee - 122e $cm^{-1}$,Aryl-O-Valenzschwingung in den Aryl-alkylestern bei 119e - 116e $cm^{-1}$ bzw. Alchyl-O-Valenzschwingung derselben Ester bei 1e8e - 1e6e $cm^{-1}$ sowie die dem o-substituierten Benzolkern entsprechenden Banden um 77e - 735 $cm^{-1}$.

Die vollständige Bewertung als Weichmacher für PVC wurde nach der Standard-methode nur für die flüssigen Ester durchgeführt.Die Ergebnisse sind in Tab.3 zusammengetragen.

Aus den Verträglichkeitsdaten folgt dass die dargestellten Ester primäre Weichmacher sind mit Ausnahme des aus Dianol 2,2 erhaltenen Produktes.Diese Aussage wird im Falle des Diäthylenglykol-di-o-methyl-phenoxyacetats (Probe 1e) von der sehr kleinen Gelierungszeit unterstützt obzwar das maximale Drehmoment einen relativ kleinen wert aufweist und die K L T den maximalen Betrag für primäre Weichmacher [12]leicht überschreitet.

Im Vergleich zum bewährten Standardweichmacher (D.O.P) weisen alle Wirksamkeitsproben höhere Härten und dementsprechend höhere Verte des Moduls und der Bruchfestigkeit auf.

Äusserst gut sind die Permanenz-Proben und insbesondere die thermische Beständigkeit zu Kongorot die drei bis viermal höher als die des Standards sein kann.

Die Verträglichkeitsuntersuchungen der festen Diester mit PVC wurden nach einer von uns erarbeiteten Variante der von G.van Veersen [12] angegebenen Methode wie folgt durchgeführt : cca 2 g Ester werden auf dem Heiztisch einer Beetius-Einrichtung zum Schmelzen gebracht und dann mit PVC vermengt.Der KLT-Wert wird beim Verschwinden der Heterogenität des Systems abgelesen.Die so Erhaltenen Werte sind aus Tab.4 ersichtlich.

Tabelle 3.Die Bewertung der Weichmacher

| Ester [x] | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 1o | 11 | 14 | DOP [xx] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Charakteristika** | | | | | | | | | |
| **a)Verträglichkeit** | | | | | | | | | |
| -KLT, °C | 119-122 | 125-127 | 133-135 | 125-127 | 121-123 | 146-148 | 136-138 | 158-188 | 114 |
| -Max.Drehmoment, mKp | 3,9 | 3,5 | 4,1 | 3,5 | 4,3 | 1,5 | 3,5 | 2,5 | 3,5 |
| -Gelierungszeit, Min. | • | • | • | • | • | • | • | •,75 | •,5 |
| -Löslichkeits-parameter $\delta_{1/2}$ (Kal/cm$^3$) | 8,6 | 8,6 | 8,5 | 8,6 | 8,5 | 8,4 | 8,6 | 8,5 | 8,6 |
| **b)Wirksamkeit** | | | | | | | | | |
| -Shorehärte, °Sh (3'') | 86 | 83 | 91 | 86 | 95 | 89 | 87 | 92 | 8o |
| -Shorehärte, °Sh (1o'') | 83 | 8o | 88 | 83 | 94 | 87 | 84 | 9o | 78 |
| -Modul 1oo% Kp/cm$^2$ | 147 | 148 | 149 | 155 | 2o1 | 19o | 183 | 156 | 1o6 |
| -Bruchdehnung, % | 222 | 216 | 233 | 182 | 149 | 2o5 | 213 | 16o | 2oo |
| -Bruchfestigkeit, Kp/cm$^2$ | 153 | 241 | 257 | 228 | 273 | 27o | 264 | 2o5 | 147 |
| **c)Permanenz** | | | | | | | | | |
| -Verluste in Wasser,% | •,38 | •,36 | •,37 | •,•3 | •,27 | •,4o | •,46 | •,•1 | •,18 |
| -Wasserabsorb-tion,% | •,16 | •,•8 | •,15 | •,18 | •,17 | •,17 | •,16 | •,•9 | •,3o |
| -Verluste in Mineralöl,% | •,32 | •,26 | •,24 | •,•7 | •,•5 | •,•6 | •,•3 | •,•2 | 1,24 |
| -Verluste in Benzin,% | •,3o | •,25 | •,65 | •,25 | •,1o | •,15 | •,11 | •,•8 | 4,62 |
| -Migration in Bezug auf Kautschuk,% | •,34 | •,47 | •,68 | 1,41 | •,34 | •,18 | •,19 | •,94 | 1,84 |
| -Flüchtigkeit, % | •,63 | •,5o | 3,8o | 1,23 | •,54 | •,6o | •,67 | 1,62 | 1,57 |
| -Therm.Beständigkeit (Kongorot) min. | 87 | 99 | 3o | 31 | 129 | 12o | 123 | 44 | 32 |

x) Die Zahl entspricht den im Versuchsteil augegebenen Glykolen

xx) DOP - Dioctylphtalat (Vergleichsweichmacher)

Tabelle 4. KLT - Werte der festen Diester

| Ester x | 1 | 2 | 3 | 8 | 12 | 13 | 16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KLT (°C) | 136-137 | 133-135 | 131-133 | 132-135 | 126-128 | 116-119 | 168-170 |

x) Die Zahl entspricht den im Versuchsteil angegebenen Glykolen

Mit Ausnahme der Probe 16 gliedern sich die festen Diester aus dem Standpunkt der Verträglichkeit in die Reihe der primären Weichmacher ein, wobei jedoch das Problem der Wirksamkeit dieser offen bleibt.

## 4. Schlussfolgerungen

In der Arbeit wurden 16 neue Diester einiger Diole mit 2-Methylphenoxyessigsäure dargestellt und charakterisiert. Die experimentellen Befunde erlauben das Eingliedern in die Reihe der primären Weichmacher vom "umgekehrten" Typ der Diester folgender Diole: 1,5-Pentylenglykol; 1,6-Hexylenglykol; 1,2-Propylenglykol; 1,3-Butylenglykol, Neopentylglykol, Diäthylenglykol und Dipropylenglykol.

## LITERATUR

1.- Manoviciu V., Manoviciu I., Coşeriu C., Ciopor R., Secoşan E., Bandur D., Bandur G., Bul.St.Tehn.IPTV-Timişoara, Chimie, 23(37) nr.2, 1978, S.114.

2.- Manoviciu V., Manoviciu I., Bandur D., Bandur G., Bul. St.Tehn.Iaşi, Chimie şi inginerie chimică, XXVI(XXX) Nr.1-2(1980) S.31

3.- Manoviciu V., Manoviciu I., Coşeriu C., Bandur D., Bandur G., Bul.St.şi Tehn.IPTV Timişoara, Chimie, 26(40) Nr.1, 1981 (im Druck).

4.- Manoviciu V., Manoviciu I., Coşeriu C., Secoşan E., Bandur D., Bandur G., Bul.St.şi Tehn.IPTV Timişoara, Chimie, 26(40) Nr.2, 1981( im Druck).

5.- Manoviciu V.,Manoviciu I.,Secoşan E.,Coşeriu C., Olaru L.,Oprea A.,Bul.St. şi Tehn. IPTV Timişoara, Chimie,26(4o) nr.2,1981(im Druck).

6.- Oniscu C.,Derivaţi ai acizilor clor-ariloxi-alchil-carboxilici,Dissertation,Timişoara 1969

7.- Oniscu C.,Gorea C.,Merică E.,Botez G.,Bul.Inst. Polit.Iaşi,XVII(XXI), 3-4,1971,S.lol.

8.- Beck H.N.,J.Appl.Poly.Sci.,11(5),1967,S.673

9.- Mark E.R.,Williams S.G.,J.Chem.Soc.,B,1967 (9) S.859.

lo.- Neth.Appl. 7311279,1975 (C.A.1975,83,15o 2o4 X)

11.- Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (IV Aufl.) vol.6,Springer-Verlag,Berlin,1923,S.524.

12.- van Veersev G.,Menlenberg A.J.,Kunsstoffe,7,1967, S.561.

## CERCETARI ASUPRA UNOR PLASTIFIANTI INVERSI VI. DIESTERII UNOR DIOLI CU ACIDUL 2-METIL-FENOXIACETIC

**Rezumat**

In lucrare s-au sintetizat şi caracterizat 16 substanţe noi,aparţinînd seriei diesterilor obţinuţi din glicoli şi acidul 2-metil-fenoxiacetic.

Evaluarea ca plastifianţi pentru PVC a fost făcută prin metode standardizate pentru acest scop şi a scos în evidenţă o bună compatibilitate şi mai ales o stabilitate termică deosebită a compoundurilor din PVC şi diesterii cu 1,5 - pentilen-glicol;1,6-hexilen-glicol;1,2-propilen-glicol;1,3-propilen-glicol;1,3-butilen-glicol;neopentil-glicol;dietilen-glicol şi dipropilen-glicol.Diesterii sintetizaţi pot fi încadraţi în clasa plastifianţilor de tip "invers" cu acţiune de plastifianţi primari şi secundari.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# UNTERSUCHUNGEN EINIGER UMGEKEHRTER WEICHMACHER VII.DIESTER EINIGER DIOLE MIT 4-UND BZW. 3-METHYLPHENOXYESSIGSÄURE

Manoviciu Virginia,Manoviciu I.,Secoşan E und Coşeriu Carolina

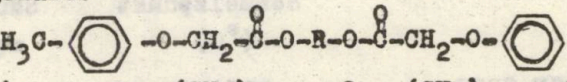
Eingegangen am:12.o2.82

## 1.Einleintung

In der vorangehenden Arbeit dieser Serie [1] setzten wir uns mit der Bewertung als Weichmacher für PVC der Diester einiger Diole mit 2-Methylphenoxyessigsäure auseinander.

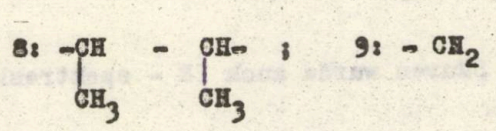
Da die chemische Struktur der Ester ihre Weichmachereigenschaften bestimmt [2-19] setzten wir uns in dieser Arbeit die Untersuchung der Beziehungen zwischen Struktur und Weichmachereigenschaften einer neuen Reihe von "umgekehrter Weichmacher" zum Ziel.

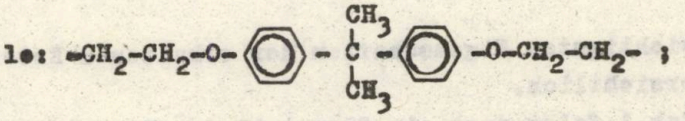
Zu diesem Zweck wurden folgende Diester der 4-Methylphenoxyessigsäure:

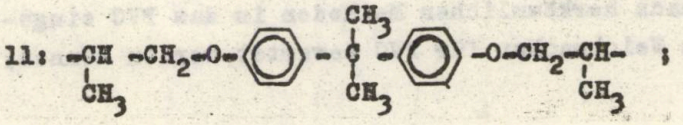


R = 1: $-(CH_2)_2-$ ; 2: $-(CH_2)_3-$ ; 3: $-(CH_2)_4-$ ; 4: $-(CH_2)_5-$ ;

5: $-(CH_2)_6-$ ; 6: $-CH_2-CH(CH_3)-$ ; 7: $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ ;

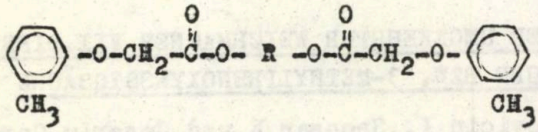






12: $-CH_2-CH_2-(-O-CH_2-CH_2-)_2-$ ; 13: $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$

und bzw. der 3-Methylphenoxyessigsäure dargestellt und charakterisiert:

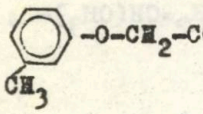


R = 14: $-(CH_2)_2-$ ; 15: $-(CH_2)_3-$ ; 16: $-(CH_2)_4-$ ;

17: $-(CH_2)_5-$ ; 18: $-(CH_2)_6-$ ; 19: $-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$

## 2.Experimenteller Teil

Die verwendeten Substanzen wurden nach in [2e] angegebenen Metheden hergestellt und gereinigt.Die Diole waren Handelsprodukte [1], 4- und bzw. 3-Methylphenoxyessigsäure wurden von uns nach [21] erhalten und wiesen folgende Charakteristika auf:

| | Schmelzpunkt (°C) | Säurezahl mgKOH/g |
|---|---|---|
| | 136-138 | 336 |
|  | 1e3-1e5 | 325 |

Die Struktur der Säuren wurde auch IR - spektroskopisch überpruft.

Die Ester-Synthesen verliefen mit 7e-85 %-igen Ausbeuten.

Die wichtigsten Eigenschaften der erhaltenen Ester sind aus Tab.1 ersichtlich.

Aus Tab.1 folgt,dass ein Grossteil der Ester flüssig sind,und somit nach herkömmlichen Metheden in das PVC eingegliedert und als Weichmacher für PVC bewertet werden können.

Tabelle 1. Die wichtigsten Eigenschaften der Ester

| Ester M | Verseifungszahl mgKOH/g ber. | Verseifungszahl mgKOH/g Gef. | Säurezahl mgKOH/g | $n_D^{22}$ | SP °C | Aussehen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 358 | 312,7 | 298,8 | 0,9 | - | 51-53 | fest |
| 2 372 | 301,6 | 294,8 | 0,67 | - | | fest |
| 3 386 | 290,1 | 294,8 | 0,67 | - | 80-82 | fest |
| 4 400 | 280,0 | 283,6 | 0,74 | - | | fest |
| 5 414 | 270,5 | 278,0 | 0,57 | - | 55-57 | fest |
| 6 372 | 301,6 | 298,0 | 0,98 | 1,5315 | - | flüssig |
| 7 386 | 290,2 | 283,1 | 0,99 | 1,5260 | - | flüssig |
| 8 386 | 290,2 | 283,6 | 0,99 | 1,5280 | - | flüssigzäh |
| 9 400 | 280,0 | 270,8 | 0,51 | - | 35-37 | fest |
| 10 612 | 183,0 | 173,2 | 0,53 | - | 51-53 | fest |
| 11 640 | 175,0 | 165,4 | 0,38 | 1,5990 | - | flüssigzäh |
| 12 430 | 260,0 | 269,0 | 0,58 | - | 48-50 | fest |
| 13 446 | 251,0 | 249,5 | 0,89 | 1,5220 | - | flüssig |
| 14 358 | 312,7 | 310,0 | 0,34 | - | 80-82 | fest |
| 15 372 | 301,6 | 295,5 | 0,34 | - | 74-76 | fest |
| 16 386 | 290,1 | 286,3 | 0,66 | 1,5196 | - | flüssigzäh |
| 17 400 | 280,0 | 288,0 | 0,49 | 1,5228 | - | flüssig |
| 18 414 | 270,5 | 265,0 | 0,56 | - | 50-52 | fest |
| 19 386 | 290,1 | 281,3 | 0,61 | 1,5750 | - | flüssig |

Die Struktur der Ester wurde durch IR Spektroskopie sichergestellt.

Die experimentellen Befünde die Bewertung dieser Diester als Weichmacher betreffend, sind in Tab.2 zusammengefasst.

Die Daten aus Tab.2 lassen erkennen, dass sich die flüssigen Diester PVC gegenüber als primäre Weichmacher verhalten, mit guter Verträglichkeit. Die einzige Ausnahme ist der Diester des Dianols 3,3 ,der Extender - Charakter aufweist.

Tabelle 2. Die Bewertung der Ester als Weichmacher für PVC

| Ester / Charakteristik | 6 | 7 | 8 | 11 | 17 | 19 | DOP[x)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **a)Verträglichkeit** | | | | | | | |
| - KLT, °C | 12o- 122 | 115- 117 | 11o- 112 | 166- 168 | 11o- 112 | 119- 121 | 114 |
| -Max.Drehmoment, mKp | 3,7 | 3,7 | 4,6 | 3,o | 7,5 | | 3,5 |
| -Gelierungszeit, Sek. | o | 3o | 1o | 6o | o | | 3o |
| -Löslichkeitsparameter, $(Kal/cm^3)^{1/2}$ | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 8,6 | 8,5 | 8,6 |
| **b)Wirksamkeit** | | | | | | | |
| -Shorehärte, °Sh(3'') | 9o | 86 | 92 | 93 | 78 | 85 | 8o |
| -Shorehärte, °Sh (1o'') | 88 | 84 | 9o | 91 | 74 | 83 | 78 |
| -Modul 1oo%, $Kp/cm^2$ | 165 | 1o6 | 168 | 154 | 75 | 117 | 1o6 |
| -Bruchdehnung, % | 22o | 234 | 2o4 | 145 | 261 | 24o | 2oo |
| -Bruchfestigkeit, $kp/cm^2$ | 251 | 22o | 255 | 235 | 113 | 247 | 147 |
| **c)Permanens** | | | | | | | |
| -Verluste in Wasser, % | o,o3 | o,o3 | o,o1 | o,o1 | o,o1 | o,21 | o,18 |
| -Wasserverabsorbtion, % | o,12 | o,16 | o,18 | o,12 | o,24 | o,23 | o,3o |
| -Verluste in Mineralöl, % | o,23 | o,o5 | o,o3 | o,o4 | o,24 | | 1,24 |
| -Verluste in Benzin, % | o,78 | o,22 | o,17 | o,25 | o,36 | | 4,62 |
| -Migration in Bezug auf Kautschuk, % | 1,o6 | o,68 | o,98 | 1,o9 | o,28 | 1,21 | 1,84 |
| -Flüchtigkeit, % | 3,45 | 1,o2 | 1,76 | 1,o9 | o,17 | 3,46 | 1,57 |
| -Therm.Beständigkeit (Kongorot), Min. | 6o | 31 | 32 | 4o | 43 | 37 | 32 |

x)DOP - Dioctylphtalat (Standardweichmacher)

Im Vergleich zum Standardweichmacher (DOP) zeigen die Wirksamkeitsversuche bei vergleichbaren Härten höhere Bruchdehnungen und Bruchfestigkeiten der Proben.

Die Permanenz-untersuchungen deuten im allgemeinen auf mit dem Standardweichmacher ähnliche Eigenschaften. Die Permanenz in Mineralöl und bzw. Benzin ist jedoch bedeutend besser als die des Standards.

## 3. Schlussfolgerungen

In der Arbeit wurden 19 neue Diester einiger Diole mit 4- und bzw. mit 3 - Methylphenoxyessigsäure dargestellt und charakterisiert. Ein Grossteil der Ester erwiesen sich anhand der Bewertung als primäre Weichmacher für PVC.

## LITERATUR


1.- Manoviciu V., Manoviciu I., Coseriu C., Bul.St.Tehn. IPTV Timişoara, seria Chimie, 27(41), nr.2, 1982 (im Druck)

2.- Kutkov V.N., Gorskov V.S., Plast.massy, 10, 1970, S.50

3.- Levantovskaja I.N., Javikova M.P., Plast.massy, 2 1970, S.52

4.- Voskresenski A.V., Orlova E.M., Usp. Himii, 40 (1), 1971, S.142

5.- Zeinalov B.K., Rajkabov, J.Polym.Sci., C, 33, 1971, S.353

6.- van Veersen G.J., Meulenberg A.J., SPE 30 th Ann. Techn.Conf. Part.I., 18 May 1972, S.314

7.- Malinin L.N., Kulakova E.A., Plast.massy, 9, 1972, S.47

8.- Sorokin G.A., Kutenko A.J., Mertşikina V.P., Abramova R.A., Tskirikova A.V., Plast.massy, 7, 1974, S.55.

9.- Nakamura K., J.Polym.Sci, Polym.Phys., Ed., B(1), 1975, S.137.

10.- Patterson D., Schraber H.P., Soc.Plast.Eng., Tehn.Pap., 21, 1975, S.120.

11.- Ohatge N.D., Vaidya S.V., Angew.Makromol.Chem., 43, 1975, S.1

12.- Khamma R., J.Oil.Colour Chem.Ass., 58(1), 1975, S.16

13.- Zeinalov B.K.,Garilov F.J.,Nasirob A.B.,Malinin L.N., Kerimov P.M.,Plast.massy ,9,1975,S.22.

14.- Bailey A.V.,Bondreaux G.J.,Sumrell G.,J.Amer.Oil. Chem.Soc.,53(5),1976,S.176.

15.- Kopsch H.,Kunststoffe,(67) 3, 1977,S.141.

16.- Balatina L.M.,Trasman G.A.,Plast.massy,5,1977,S.46

17.- Ionov V.I.,Umitbaev R.B.,Kurov V.P.,Plast.massy,2, 1978,S.8

18.- Moshchinskaja N.K.,Plehanova E.E.,Buriak I.P., Kozlovich E.R.,Plast.massy,5,1979,S.37.

19.- Nanu I. ,Pape R.F.,Materiale plastice,16(3),1979, S.148

20.- Manoviciu V.,Manoviciu I.,Bul.St.Tehn.IPTV Timişoara, seria Chimie,23(37),nr.2,1978,S.114

21.- Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (IV Aufl), vol.VI,Springer-Verlag,Berlin,1923,S.524.

## CERCETARI ASUPRA UNOR PLASTIFIANTI INVERSI VII. DIESTERII UNOR DIOLI CU ACIDUL 4-METIL-FENOXI-ACETIC SI RESPECTIV 3-METIL-FENOXIACETIC

### Rezumat

In lucrare s-au sintetizat şi caracterizat 19 substanţe noi,aparţinînd seriei diesterilor unor glicoli cu acidul 4-metil-fenoxiacetic şi respectiv 3 - metil - fenoxiacetic.

Evaluarea ca plastifianţi pentru PVC a scos în evidenţă o bună compatibilitate şi rezistenţe la rupere avantajoase a compoundurilor din PVC şi diesterii 1,2 - propilen-glicolului; 1,3 - butilen - glicolului; 2,3 - butilen - glicolului; cu acidul 4 - metil - fenoxiacetic şi respectiv ai 1,5 - pentilen - glicolului şi 1,3 - butilen - glicolului cu acidul 3- metil - fenoxiacetic.

Aceşti diesteri fac parte din clasa plastifianţilor inverşi cu caracter de plastifianţi primari.

Buletinul Stiintific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# BEITRAGE ZUM STUDIUM DES GRANULIER-TROCKUNGS PROZESSES IN WIRBELSCHICHT DER HARNSTOFF- UND NITRO-AMMONIUMPHOSPHATE

Mayer Marta, Medeleanu Minodora, Sora Mariana, Kohn D., Milos M.

Eingegangen am: 15.06.1982

Die gegenwärtige Arbeit synthetisiert Resultate der Untersuchungen, welche mit Hilfe einer Mikropilot-Anlage im Wirbelschichtgranulierungsapparat durchgeführt wurden, wobei man Kunstdüngemittel aus Harnstoff mit Ammoniumphosphatenund solche aus Ammoniumnitrat mit Ammoniumphosphaten erhielt. Das Verhältnis N : $P_2O_5$ war in beiden Fällen 1:1.

Die Granulierung des Harnstoffes mit Ammoniumphosphaten wird in der Fachliteratur meist in klassischer Form vorgeführt und zwar als eine Granulierung in Drehtrommeln mit zusätzlicher Trocknung in einem Drehofen [1,2]. Es werden einige Nachteile dieses Prozesses vermerkt, und zwar was die Wärmeübertragung in Gegenwart des Harnstoffes anbelangt. Durch den niedrigen Schmelzpunkt so wie auch durch die vorgeschriebene Feuchtigkeit (unter 1%) des Granulates erfolgt bei Verwendung einer etwas höheren Temperatur ein unerwünschtes Agglomerieren der Kunstdüngemittelmasse.

Untersuchungen über die Verwendung der Wirbelschichttechnik bei Granulierungsprozessen der Harnstoff-Ammoniumphosphate [3,4,5] bewiesen die Vorteile dieses Verfahrens durch die Möglichkeit der gleichzeitigen Realisierung dreier Prozesse in einem Apparat (Mischen, Granulieren, Trocknen).

In der Fachliteratur wird auf die technologisch-apparativen Schwierigkeiten der Herstellung der Nitrophosphate, die den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Ammoniumnitrates zuzuschreiben sind, hingewiesen [5,7,8,9].

Die Untersuchungen der gegenwärtigen Arbeit verfolgten aufeinander abgestimmte technologische Parameter bei der Her-

stellung der beiden Kunstdüngemittelarten zu finden. Es wurden die technologischen Schwierigkeiten des Granulierens beim Ammoniumnitrat beseitigt und beide Prozesse konnten sowohl technologisch als auch ökonomisch, mit dem gleichzeitigen Erhalten qualitativer Produkte, bei minimalen Verlusten und zufriedenstellenden energetischen Verbrauchen, durchgeführt werden.

Die Versuche wurden mit Hilfe einer diskontinuierlichen Anlage deren funktionelles Schema ausführlich in einer vorherigen Arbeit[10] beschrieben wurde, durchgeführt.

Die Anlage wurde mechanisch und technologisch getestet, indem die Heizung, das Arbeitsregim der Sprühdüse und der Durchsatz des Wärmeträgers so eingestellt wurden, dass sie für beide Kunstdüngemittelsorten verwendet werden konnten.

In demselben Sinne wurde das hydrodynamische Regim, der aus dem NP Pulver (16% N, 48% $P_2O_5$) mit krystallisiertem Harnstoff (46,66% N), oder NP Pulver mit granuliertem Harnstoff (46,66% N), oder NP Pulver mit granuliertem Ammoniumnitrat bestehenden Wirbelschicht festgesetzt. Die Gemische bestanden aus je 30% NP und 70% Harnstoff, beziehungsweise Ammoniumnitrat.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Hydrodynamische Daten.

| Nr. | Druck in mm WS $P_1$ nach dem Ofen | $P_2$ nach dem Granulator | $P_3$ nach dem Zyklon | Gasdurchsatz $m^3/h$ | P Schicht mm WS | $h_{ruhende\ Schicht}$ / $h_{Wirbelschicht}$ mm/mm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. NP pulverförmig + krystallisierter Harnstoff | 68,00 | 4,00 | 5,00 | 22,50 | 64,00 | 55/120 |
| 2. NP pulverförmig + granulierter Harnstoff | 224 | 51,00 | 15,00 | 42,50 | 175 | 60/120 * |
| 3. NP pulverförmig + Ammoniumnitrat | 169 | 37,00 | 18,00 | 41,00 | 132 | 60/120 ** |

* Ø der Harnstoffgranullen = 1-1,6 mm
** Ø der Ammoniumnitratgranullen = 0,5-1,6 mm

Für das Besprühen der Wirbelschicht wurden in beiden Fällen Ammoniumphosphatlösungen mit einem 75-85%igem Feststoffgehalt verwendet.

Die granulometrische Analyse, die für das pulverförmige NP Wirbelgut bestimmt wurde, zeigt eine Partikelgrösse zwischen 0,056 und 1,6 mm an.

Für jede hergestellte Menge beider Kunstdüngemittelsorten wurde der mechanische Widerstand und Feuchtigkeitsgrad bestimmt, die Siebanalyse ausgeführt und die Zusammensetzung durch chemische Analyse ermittelt : $P_2O_5$-Gehalt, totaler N-Gehalt sowie ammoniakalischer und amidischer N-Gehalt. Zusätzlich wurde das $N:P_2O_5$-Verhältnis berechnet.

Die technologisch variablen Parameter, sowohl im Falle des Harnstoff-Ammoniumphosphat- als auch des Ammoniumnitrat-Ammoniumphosphat-Gemisches waren folgende :

1. Die Konzentration der versprühten Lösung beeinflusst die Dauer des Prozesses und die Verdampfungskapazität des Granulators. Es wurde mit Ammoniumphosphatlösungen (NP) mit einem Feststoffgehalt von 75% bis 85% gearbeitet, indem als optimale Konzentration 80% festgelegt wurde.

2. Der Lösungsdurchsatz des Sprühsystems wurde der Konzentration der zu versprühenden Lösung entgegengesetzt korreliert, dabei aber gleichzeitig in Betracht gezogen, dass grosse Duchsätze den Prozess rentabilisieren. So zum Beispiel, wurden für die festgelegte Konzentration der Lösung (Suspension), Durchsätze zwischen 5-15 ml/min so experimentiert, dass Verluste und Agglomerieren des Wirbelgutes verhindert wurden. In diesem Sinne wurde ein optimaler Pressluftdruck von 0,4-0,5 atü und ein Durchsatz der versprühten NP-Lösung von 8 ml/min bestimmt.

3. Die Eigenheiten der Düse und ihre Höhe dem Rost gegenüber, beeinflusst sowohl die Qualität des Endproduktes, als auch die Produktivität des Granulators. Der Tropfenfeinheitsgrad wurde mit den Dimensionen des Apparates, dem Durchsatz, der Lösungstemperatur und der Distanz dem Rost gegenüber korreliert, um das Agglomerieren und Absetzen an den Apparate-

wänden zu verhindern.

4. Das Wärmeregim, im allgemeinen durch die Eintrittstemperatur des Wärmeträgers in die Wirbelschicht und die Sprühtemperatur der Lösung charakterisiert, spielt eine entscheidende Rolle. Der Einfluss wirkt auf : die Verdampfungskapazität, die Zähigkeit der Lösung (oder Suspension), die granulometrischen Eigenschaften der Endprodukte, sowie auch auf die Trocknung der versprühten Tropfen, vor oder nach ihrer Ankunft in die Wirbelschicht.

Die Experimente wurden bei einer Lufteintrittstemperatur zwischen 100-150° und Lösungstemperatur zwischen 90-100°C durchgeführt. Den physikalisch-chemischen Analysen gemäss, wurde für die Harnstoff-Ammoniumphosphate folgendes festgesetzt :
- Für die Lufteintrittstemperatur in die Wirbelschicht 105°C
- Für die Temperatur der zu versprühenden Lösung 95°C.

5. Das hydrodynamische Regim beeinflusst sowohl den Wirbelschichtprozess, im Sinne der Begrenzung des Arbeitsbereiches zwischen der kritischen Wirbelgeschwindigkeit und der Austragsgeschwindigkeit, mit der Durchflussmenge der versprühten Lösung korreliert, als auch den Massenaustausch und Wärmeübergang (das Trocknen und Wachsen der Granulate) und deren mechanischen Widerstand.

In den Tabellen 2 und 3 wird der Verlauf eines Granulier-Trocknungsprozesses der Harnstoff-Ammoniumphosphate in der Wirbelschicht unter Berücksichtigung der optimalen Parameter aufgezeichnet.

Zur Bestimmung der Ausbeuten des entstandenen Endproduktes wurden vergleichende granulometrische Analysen des Wirbelgutes (ein Gemisch aus 60% Harnstoff und 40% NP, aus dem im Umlauf befindenden NP) vor der Besprühung und nach der Granulation des Endproduktes (Harnstoff-Ammoniumphosphate mit einem $N/P_2O_5$-Verhältnis 1:1) durchgeführt. Bei einer Ausbeute im Endprodukt von min 75%, ergibt sich ein Umlauf von 3/1 (Endprodukt/Umlaufprodukt) gegenüber 1/5-1/3, der in klassischen Prozessen üblich ist und somit kann eine grössere Produktivität erreicht werden. Es wurde ein Überschuss von 60% Harnstoff und 40% NP zur Ausgleichung der $NH_3$-Verluste durch Nebenreaktionen und Produktaustragen im Zyklon (1-3%) verwendet.

Die erzielten $N/P_2O_5$-Verhältnisse befanden sich zwischen 1:1 und 1:1,28. Der Biuretgehalt schwankte zwischen 0,1-0,25%, während die Feuchtigkeit der Granulate nie 1% überschritt.

In Tabelle 4 wird der Verlauf eines Wirbelschicht-Granulierungsprozesses der Ammoniumnitrat-Ammoniumphosphate 1:1 vorgeführt.

Tabelle 2. Sprühdurchsatz : 8 $cm^3$/min

| Druck in mm WS $P_1$ nach dem Ofen | $P_2$ nach dem Granulator | $P_3$ nach dem Zyklon | $\Delta p$ Diaphragma mm WS | $\Delta p$ Schicht | Gasdurchsatz $m^3/h$ | Zeit, min | $T_1$ °C | $T_2$ °C | $h_{fix}$ | $h_{Wirbelschicht}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 68 | 4 | 5 | 4 | 64 | 22,4 | - | 100 | 80 | 55 | 120 |
| 68 | 4 | 5 | 4 | 64 | 22,4 | 7 | 105 | 82 | 95 | 190 |
| 140 | 20 | 11 | 8 | 120 | 30 | 15 | 100 | 80 | 110 | 210 |
| 140 | 20 | 11 | 8 | 120 | 30 | 30 | 95 | 75 | 110 | 210* |

* Trocknen ohne Sprühen

Tabelle 3. Sprühdurchsatz : 8 $cm^3$/min

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 224 | 51 | 15 | 20 | 173 | 42,5 | - | 100 | 80 | 60 | 120 |
| 224 | 51 | 15 | 20 | 173 | 42,5 | 8 | 105 | 82 | 90 | 180 |
| 259 | 55 | 21 | 22 | 204 | 44 | 15 | 105 | 82 | 120 | 220 |
| 259 | 55 | 21 | 22 | 204 | 44 | 30 | 100 | 80 | 120 | 210* |

* Trocknen ohne Sprühen

Tabelle 4. Sprühdurchsatz : 8 $cm^3$/min

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 169 | 37 | 18 | 18 | 132 | 41 | - | 72 | 58 | 60 | 120 |
| 274 | 41 | 21 | 22 | 233 | 44 | 5 | 70 | 55 | - | 180 |
| 274 | 41 | 21 | 22 | 233 | 44 | 15 | 70 | 55 | - | 230 |
| 274 | 40 | 20 | 22 | 232 | 44 | 35 | 70 | 55 | - | 230* |

* Trocknen ohne Sprühen

Es ist bemerkenswert, dass im Falle der Ammoniumnitrat-Ammoniumphosphate eine Verlängerung der Trocknungszeit für die Erlangung ein und derselben Feuchtigkeit ( 1%) des Endproduktes, benötigt wird.

Es ist auch in diesem Fall eine Verminderung der Quantität des Umlaufproduktes (Ausbeute im Endprodukt 90%, bei einer Partikelgrösse zwischen 1-4 mm) zu vermerken.

Die ausgeführten Prozessberechnungen des Granulier-Trocknungsprozesses haben in beiden Fällen, sowohl ein Bestimmen der Stoff-und Energieverbrauche, als auch einige Hinweise bezüglich der Effizienz der Anlage für die Herstellung

der Harnsteff-Ammoniumphosphate und Ammoniumnitrat-Ammoniumphosphate ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Melin K.S. u.a. Ind.and Chem.Process Design and Development (1960).

2. x x x Phespherus and Potassium, 76 III/IV, (1965) 48.

3. Kiselnicev V.N. u.a. Izv.visc.ucebn.zavod. Him. i Himiceskaia Tehnologia 8, (1965) 504.

4. Sirokov S.G. u.a. Idem 12, (1969) 173.

5. Sirokov S.G. u.a. Himia i Tehnologia Neorg.Preizv. 32, (1969) 272.

6. Sirokov S.G. u.a., Him.Prom. 8, 37, (1973) 597.

7. Saheva N.A. u.a., Him.Prom. 9, 50, (1973) 600.

8. Ievi A., Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Editura didactică şi pedagogică Bucureşti, 1977.

9. Pezin E.M., Tehnologia Mineralnîh solei, Goshimizdat, Leningrad, 1974.

10. Mayer M. u.a., im Druck, Buletinul Stiinţific al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara.

## CONTRIBUTII LA STUDIUL PROCESULUI DE GRANULARE-USCARE IN STRAT FLUIDIZAT A UREO SI NITROFOSFATILOR DE AMONIU

**Rezumat**

Intr-o instalaţie micropilot de granulare-uscare în strat fluidizat [10] s-au obţinut cu randamente bune, două sorturi de îngrăşăminte complexe, folosind diferite amestecuri în strat şi aceiaşi soluţie de fosfat de amoniu pentru pulverizare. Umiditatea produşilor este sub 1 % iar conţinutul în biuret (ureofosfaţi) sub 1 %. Au rezultat granule cu un spectru granulometric îngust ceea ce reduce costul procesului aplicat prin evitarea măruntirii şi sortării, existente în procedeul clasic. Randamentele mari în produs final (1-4 mm), de 75-92 % în cazul ambelor sorturi de îngrăşăminte evidenţiază productivitatea ridicată a instalaţiei.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# THE USE OF THE PROCEDURE WITH THERMAL LIMITING LAYER FOR THE MEASUREMENT OF SMALL INORGANIC AND ORGANIC LIQUID FLOWS

Perju Delia, Todincă T., Dobroi Lucia

Received : 25.01.1982

Results of the researches performed as part of a scientific research contract of the Automation discipline body of the Chemical Technology Faculty and the Dermatina Factory in Timişoara, referring to the use of the procedure with limitting thermal layer at the measurement of flows of other liquids than water, are given in the paper.

The theoretical basis of the procedure and as laboratory model, were presented in a previous work [1].

In this work, we are refering to the elaboration and testing the performances of an industrial flowmeter for latex flows ranged 0.1-2.5 g/s.

## 1. Constructing characteristics of the elaborated flowmeter.

The objectives followed in the elaboration of the flowmeter were :

- the accomplishment of the flowmeter under simply constructing conditions, using materials and pieces manufacturing in our country ;
- the possibility of using the apparatus in the flow measurement of other liquid than water;
- the obtaining a high measurement sensitiveness to permit use of the flowmeter both in the measurement and in the automatic control of flows.

The projected apparatus has two parts :

- flowmeter transducer;
- supplying - showing unit.

The utilized flowmeter transducer was elaborated first as laboratory model [1], but in contradistinction to this one, the industrial flowmeter tube has a larger diameter (11 mm), permitig the enlargement of the measurement domain.

The electrical scheme of transducer is showed in Fig.1.

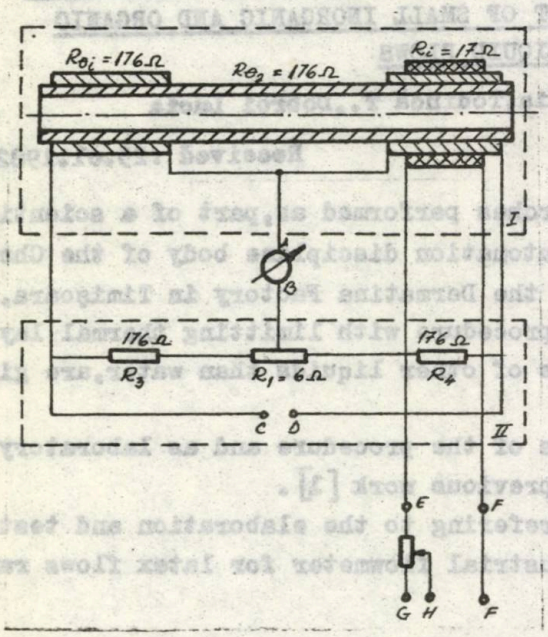



Fig.1 - Electrical schema of transducer

The supplying - showing unit is composed of three distinct parts, illustrated in Fig.2, 3 and 4.

- voltage stabilizer for supplying the electrical bridge (Fig.2);
- voltage stabilizer for supplying the heating resistance (Fig. 3);
- measuring arrangement (Fig.4).

The apparatus is connected to network by means of switch $K_2$ (Fig.3), and the voltage stabilizer for supplying the heating

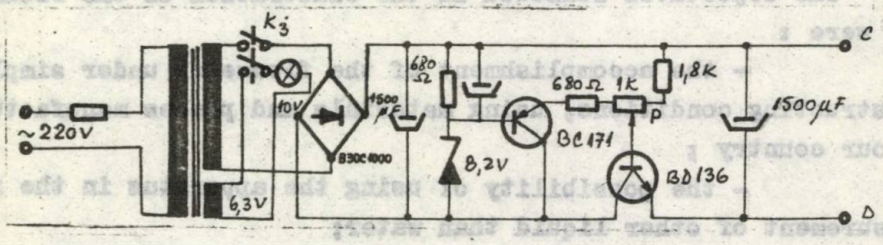



**Fig.2 Stabilizer for supplying the electrical bridge resistance $R_1$ by means of switch $K_1$ (Fig.3).**

The supplying voltage $U_a$ is varied by means of potentiometer $P_1$ (Fig.3). By means of switch $K_3$ (Fig.2), the voltage

stabilizer for bridge supplying is conected in points C and D of the measuring arrangement (Fig.4).At the measuring arrangement, the voltage of the resistance $R_i$ is measured between points E and F,the unbalanced voltage $U_{dez}$ between points A and B,and the electrical current for supplying the bridge, $I_a$, between points G and H.

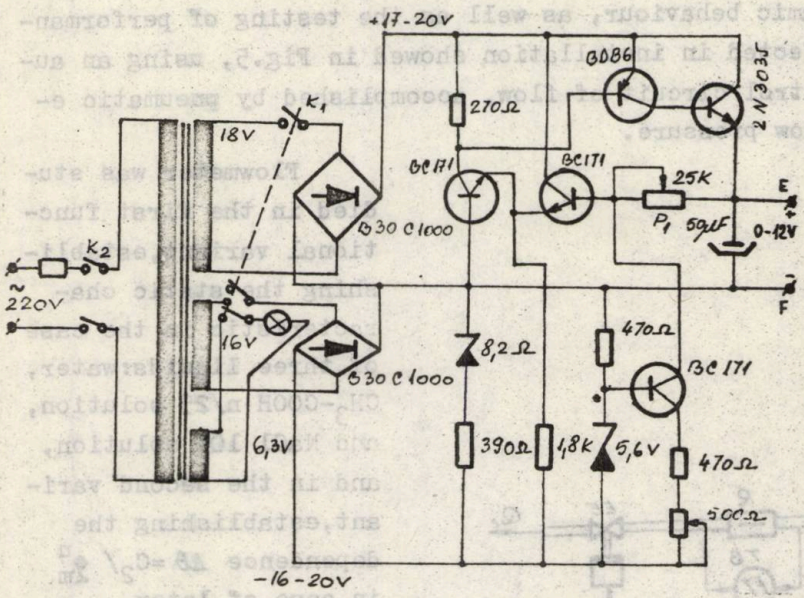
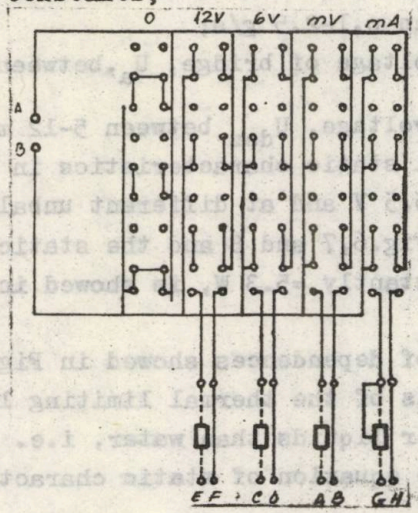



Fig.3-Stabilizer for supplying the heating resistence

The elaborated flowmeter can operate in two variants [1,2]

- with the constant difference of temperature, having the equation of the static characteristic $N=C_1 \cdot q_m^n$ , where: N -heating power (w), $q_m$ - mass flow of liquid (g/s), $C_1$ and n - constants;




- with the constant heating power, the equation of static characteristic being : $\Delta\theta = C_2 / q_m^n$ , where $\Delta\theta$ = the difference of temperature between the two thermoresistences of Wheatstone bridge, enveloped on the flowmeter tube, and n and $C_2$ are the constant magnitudes, too.

Fig.4 - Measuring arrangement

## 2. Experimental studies

Standardization of the apparatus, the study of the static and dynamic behaviour, as well as the testing of performances were effected in installation showed in Fig.5, using an automation control circuit of flow, accomplished by pneumatic elements of low pressure.

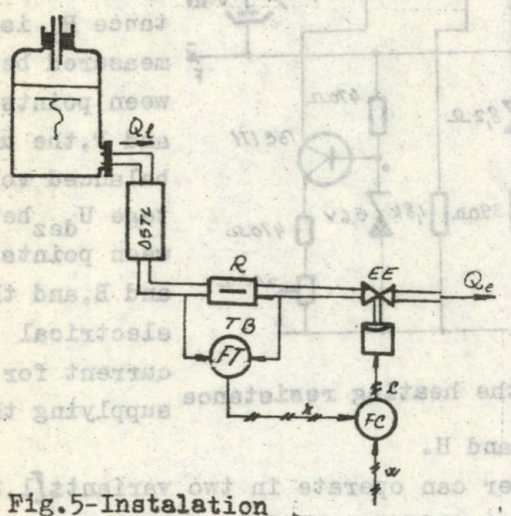



Fig.5-Instalation for the testing of performances

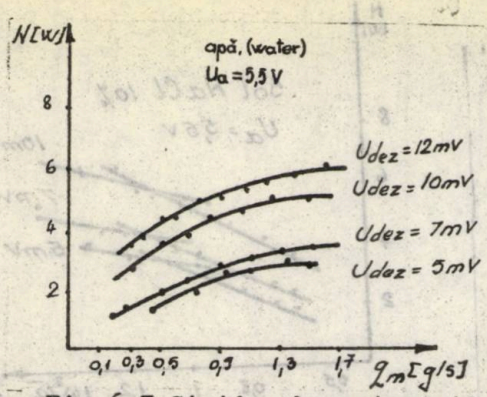
Flowmeter was studied in the first functional variant, establishing the static characteristic in the case of three liquids: water, $CH_3$-COOH n/25 solution, and NaCl 10% solution, and in the second variant, establishing the dependence $\Delta\theta = C_2 / \dot{m}^n$ in case of latex.

In both functional variants, the experimentally static characteristice were established, modified the following parameters:

- the domain of flow (by varying of the established value of regulator) between 0.1-2.5 g/s;
- the supplying voltage of bridge, $U_a$, between 4.5-6.5 V;
- the unbalanced voltage, $U_{dez}$ between 5-12 mV.

Some of the experimental static characteristics in the case of the three liquids, at $U_a$=5.5 V and at different unbalanced voltages, are illustrated in Fig.6,7 and 8 and the static characteristic of latex, at N=constantly =5.3 W, is showed in Fig.9.

The unlinear character of dependences showed in Fig.6, 7 and 8, confirms also fundamentals of the thermal limiting layer procedure in the case of other liquids than water, i.e. the fact that the exponent n from the equation of static characteristic differs from 1 [1,2].



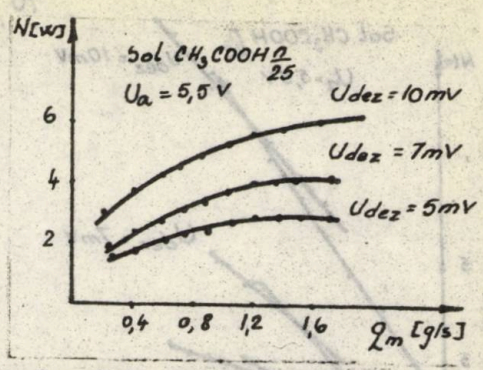




Fig.6,7-Static characteristics for $H_2O$ and $CH_3COOH$ n/25 at different unbalanced voltages

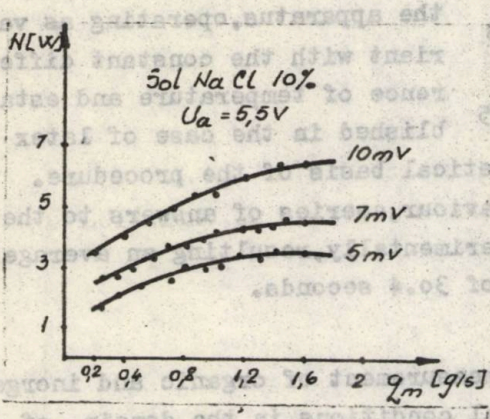



Fig.8-Idem for NaCl sol.10%

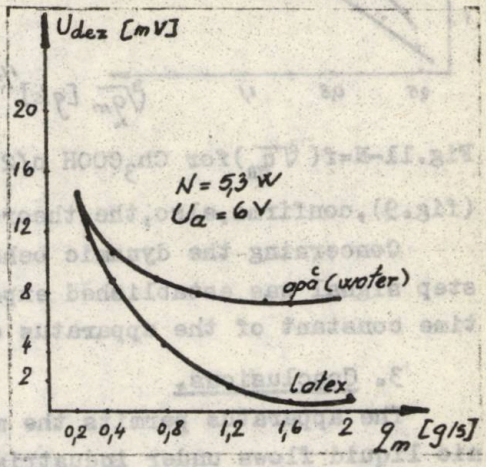



Fig.9-Static charact.for latex

Taking into account that through the apparatus the flow is laminar, under mentioned-above conditions, it must that n=1/3 [1,2].

Plotting the power N in function of cubic root the mase flow $q_m$, the linear dependences are obtained (Fig.10,11,12), but in domains of different slope.

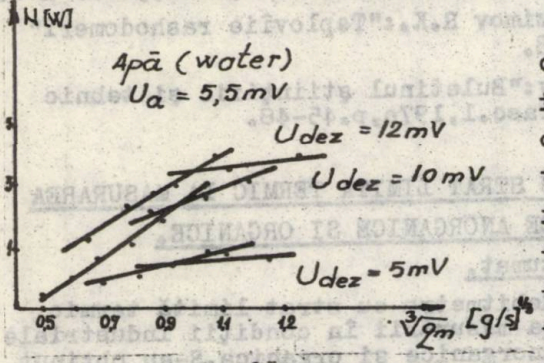



Fig.10-N=f( $\sqrt[3]{q_m}$ ) for $H_2O$

As in the previous researches [1] it is ascertained that in this case the slope modification takes place for a certain value of the flow $q_m$; this fact leads to the supposition that, at this flow, a modifications appears, affecting the thermal limiting layer from the wall of the flowmeter tube.

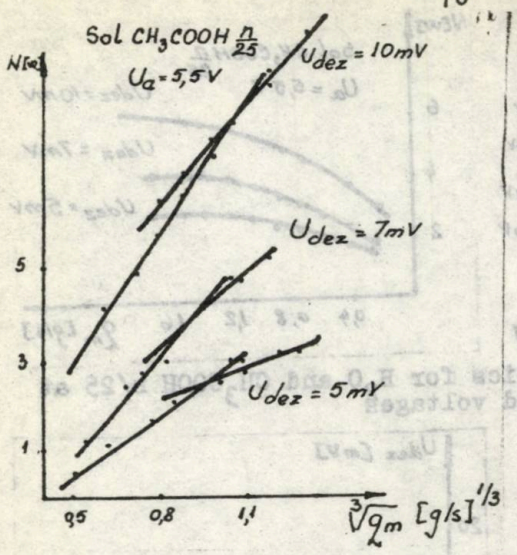



Fig.11-N=f($\sqrt[3]{q_m}$)for $Ch_3COOH$ n/25

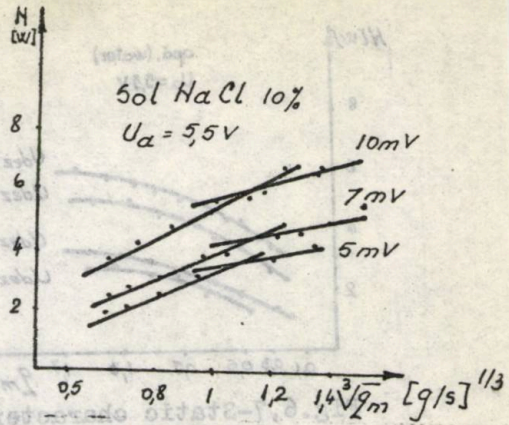



Fig.12-N= ($\sqrt[3]{q_m}$)for NaCl 10%

Static characteristic of the apparatus,operating as variant with the constant difference of temperature and established in the case of latex (fig.9),confirms,also,the theoretical basis of the procedure.

Concerning the dynamic behaviour,aseries of answers to the step signal was established experimentally,resulting an average time constant of the apparatus of 3o.4 seconds.

3. Conclusions.

The apparatus permits the measurement of organic and inorganic liquid flows under industrial conditions,in the domain of o.1-2.5 g/s.

The checking of the apparatus in the of other liquids than water,proved a good behaviour,according to the theoretical basis of the thermal limiting layer procedure.

BIBLIOGRAFY

1.R.Minges,Delia Perju,A.Deaky,Ana Bibolaru:"Buletinul ştiinţific şi tehnic al IPT",Seria Chimie,Tom.19(33),fasc.2,1974,p.195-2o2.

2.Korotkov P.A.,Belisev,D.V.,Azimov R.K.:"Teplovîie rashodomerî" Leningrad,1969,p.14-28, 41-68.

3.Minges R.,Delia Perju,A.Deaky:"Buletinul ştiinţific şi tehnic al IPT",Seria Chimie,Tom.15,fasc.1,197o,p.45-48.

UTILIZAREA PROCEDEULUI CU STRAT LIMITA TERMIC LA MASURAREA UNOR DEBITE MICI DE LICHIDE ANORGANICE SI ORGANICE.

Rezumat.

In lucrare se prezintă un debitmetru cu strat limită termic proiectat şi realizat în vederea măsurării în condiţii industriale a unor debite mici de lichide anorganice şi organice.S-au obţinut rezultate bune în concordanţă cu bazele teoretice ale procedeului.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# BEITRAG ZUM STUDIUM DER KORROSIONSBESTANDIGKEIT EINIGER BLEILEGIERUNGEN

Golumbioschi Fr., Rădoi I., Nemeş Maria

Eingegangen: 1.o2.1982

## 1.Einleitung

Die Anwendung der Blei-Antimon-Legierungen bei der Herstellung der Elektroden des Bleiakkumulators, wird erstens ihrer zufriedenstellenden Korrosionsbeständigkeit im Schwefelsäuremedium sowie ihren guten mechanischen Eigenschaften zugeschrieben. Zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wurden der klassischen Blei-Antimon-Legierungen auch andere Legierungszusätze hinzugefügt (Ag, Fe, As, Ca, S, Se, Cu, Bi, Co, Sn u.a.).

Die von verschiedenen Autoren durchgeführten Untersuchungen [1-8] haben die positive Rolle einiger Legierungselemente bestätigt, die die Korrosionsbeständigkeit des Bleis erhöhen, es sind aber auch einige Gegensätze anzutreffen. Folgende Schlussfolgerungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der Blei-Antimon-Legierung, mit oder ohne Zusätze, können gezogen werden:

- Die Korrosionsbeständigkeit hängt grössteils von der Bildungsgeschwindigkeit, dem Widerstand und der Stabilität der gebildeten Schutzfilme ab.

- Feinkörnige, kristalline Strukturen sind vorteilhaft, da sich an ihnen gleichförmige, kompakte und somit weniger poröse bleisulfat - oder bleioxydhaltige Schutzschichten bilden können.

- Die Legierungszusätze, die zur Verminderung der Sauerstoffüberspannung führen, bewirken eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit der Bleilegierung.

- Der Korrosionsmechanismus des Bleis, sowie die positive bzw. negative Wirkung der einzelnen Zusätze ist nicht eindeutig geklärt, wobei die verschiedenen Meinungen von einer einheitlichen Deutung weit abweichen.

Unsere Untersuchungen haben die Korrosionsbeständigkeit einiger Bleilegierungen anhand der gravimetrischen Methode untersucht, Methode die zwar den Vorteil hat, der Realität entsprechende Ergebnisse zu vermitteln, dafür aber den Nachteil aufweist, lange Kontaktdauer (Monate, Jahre) zwecks eindeutiger Ergebnisse zu beanspruchen. Zwecks Verkürzung der Kontaktdauer wurden auch Bestimmungen bei 8o°C durchgeführt.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Bestimmungen wurden in 1,5 - 1-grossen Glasbehältern durchgeführt, in deren Deckel ein Glasstab mit Haken, an denen die Proben angebracht wurden, befestigt war. Als Korrosionsmedium wurde eine Schwefelsäurelösung der Konzentration 472 kg $H_2SO_4/m^3$ (d=1,28) verwendet. Die 3,5 x 2,o cm grossen Proben wurden wie folgt vorbereitet: nach dem Glätten wurden sie in einer 5%-igen Ammoniumazetatlösung bei 5o-6o°C dekapiert, mit distilliertem Wasser, sodann mit Azeton gespühlt und nach dem Trocknen an der analytischen Waage gewogen.

Nach der gewünschten Kontaktdauer mit der Schwefelsäurelösung wurde das gebildete Korrosionsprodukt wie folgt entfernt: nach vorangehender Abspühlung mit Wasser, wurden die Proben in einer 5%-igen Ammoniumazetatlösung bei 5o-6o°C für 1o-2o Minuten eingeführt. Darauf wurden die Proben mit Wasser und Azeton gewaschen, getrocknet und wiedergewogen. Aus dem Gewichtsverlust wurde die korrodierte Metallmenge bezogen auf die Einheitsfläche berechnet ($g/m^2$).

Tabelle 1. Prozentuelle Zusammensetzung der Proben

| Nr. Legierung | Legierungszusätze | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sb | Cu | As | Ag | Se | Sn |
| 1 | 1o,81 | o,o64 | o,13 | o,o46 | - | - |
| 2 | 7,o6 | o,o62 | o,13 | - | - | - |
| 3 | 5,9o | - | - | - | - | - |
| 4 | 2,96 | o,o1o | o,o44 | - | - | o,o53 |
| 5 | 2,4o | - | - | - | - | - |
| 6 | 2,3o | o,o5 | o,o8 | - | o,o12 | - |

Die von uns untersuchten Blei-Antimon-Legierungen

wiesen die in Tabelle 1 widergegebenen Zusammensetzungen auf.

Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemoeraturen, sowie bei 8o°C durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abbildung 1 widergegeben,

Tabelle 2. Die zeitliche Abhängigkeit der Gewichtsverluste ($g/m^2$) für Blei-Antimon-Legierungen und für elektrolytisches Blei, in Schwefelsäuremedium (d=1,28), bei Zimmertemperaturen

| Std / $g/m^2$ | 9o | 21o | 43o | 718 | 1296 | 24oo | 36oo |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PROBE Nr.1 | 9,o | 9,98 | 9,41 | 11,63 | 11,46 | 12,51 | 12,58 |
| | 9,52 | 9,72 | 1o,2o | 11,29 | 12,o6 | 12,38 | 12,48 |
| | 1o,o1 | 1o,28 | 1o,45 | 11,3o | 11,8o | - | - |
| PROBE Nr.2 | 11,25 | 12,92 | 11,31 | 11,72 | 12,89 | 13,o2 | 13,57 |
| | 1o,32 | 1o,63 | 12,2o | 12,52 | 12,37 | 13,55 | 13,o |
| | 11,45 | 11,75 | 11,96 | 12,8o | 12,61 | - | - |
| PROBE Nr.3 | 6,21 | 7,63 | 9,98 | 1o,o2 | 11,13 | 1o,99 | 12,o1 |
| | 6,58 | 8,o6 | 8,92 | 9,53 | 11,o5 | 11,87 | 11,59 |
| | 7,88 | 7,73 | 9,14 | 9,76 | - | 11,5o | - |
| PROBE Nr,4 | 22,5o | 23,18 | 24,2o | 25,42 | 26,25 | 25,56 | 26,49 |
| | 21,93 | 21,26 | 24,6o | 24,8o | 25,97 | 26,17 | 26,o3 |
| | 22,o | 22,53 | 24,o1 | 25,18 | - | - | - |
| PROBE Nr.5 | 19,27 | 18,91 | 19,53 | 2o,55 | 22,15 | 23,8o | 25,o2 |
| | 17,86 | 2o,73 | 18,18 | 21,o7 | 24,6o | 24,11 | 24,11 |
| | 18,o | 19,55 | 2o,98 | 21,6o | 22,45 | - | - |
| PROBE Nr.6 | 5,o3 | 5,18 | 7,3o | 7,3o | 9,o9 | 1o,o2 | 1o,29 |
| | 5,84 | 6,25 | 6,65 | 7,33 | 1o,o1 | 1o,51 | 1o,63 |
| | 4,99 | 6,o2 | 6,95 | 7,55 | 9,83 | - | - |
| PROBE Nr.7 | 25,o8 | 26,78 | 23,53 | 25,78 | 25,71 | 27,15 | 27,5o |
| | 24,2o | 22,17 | 25,45 | 25,95 | 26,6o | 26,2o | 26,98 |
| | 23,o | 25,1o | 24,22 | 25,o1 | - | 27,o | - |

Die Untersuchungen bei erhöhter Temperatur wurden in einem vierhalsigen Glasballon durchgeführt, an dem ein Refrigerent mit Rückfluss, ein Quecksilberthermometer (o-1oo°C), ein Kontaktthermometer, sowie Glashaken zum Anbringen der Proben befestigt war. Die Temperatur wurde bei 8o±1°C konstant

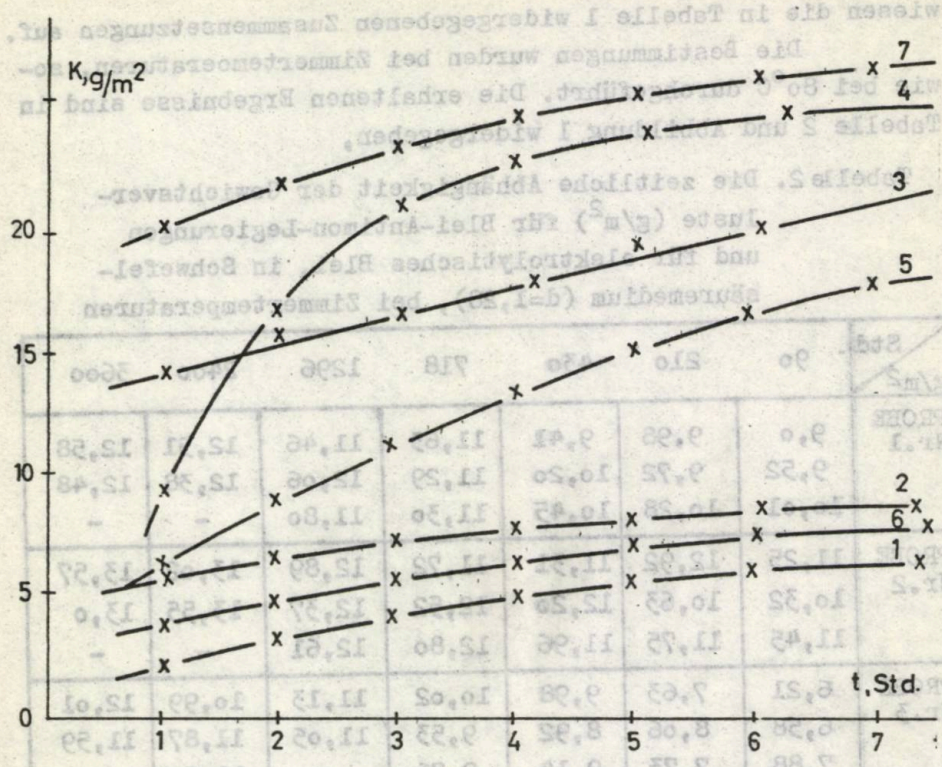



Abb.1. Die Zeitliche Abhängigkeit des Gewichtsverlustes ($g/m^2$) der Blei-Antimon-Legierungen des elekttrolitischen Bleis in Schwefelsäuremedium (d=1,28), bei 80°C.

gehalten. Das verwendete Säurevolumen betrug 1,5 l.

3. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Aus den in Tabelle 2 und Abbildung 1 widergegebenen Ergebnissen geht hervor, dass im Vergleich zum elektrolytischen Blei alle Proben aus Blei-Antimon-Legierungen, einen kleineren Gewichtsverlust, d.h. eine kleinere Korrosionsgeschwindigkeit aufweisen. Hierbei muss bemerkt werden, dass sich Zahlenwerte erst nach einer verhältnismässig langen Kontaktdauer, von cca. 800 Stunden reproduzieren. Bei kürzerer Kontaktdauer liegen die Zahlenwerte mehr auseinander. Dies ist dadurch zu erklären, das sich der Film gut schützender Eigenschaft erst nach längerer Kontaktdauer bildet. Die graphische Darstellung der Mittelwerte des Gewichtsverlustes bei Zimmertemperatur für Kontaktdauer bis zu 3500 Stunden, sind in Ab-

bildung 2 widergegeben.Wie ersichtlich folgt daraus folgende Klassifizierung der Legierungen, hinsichtlich ihrer Korrosions-

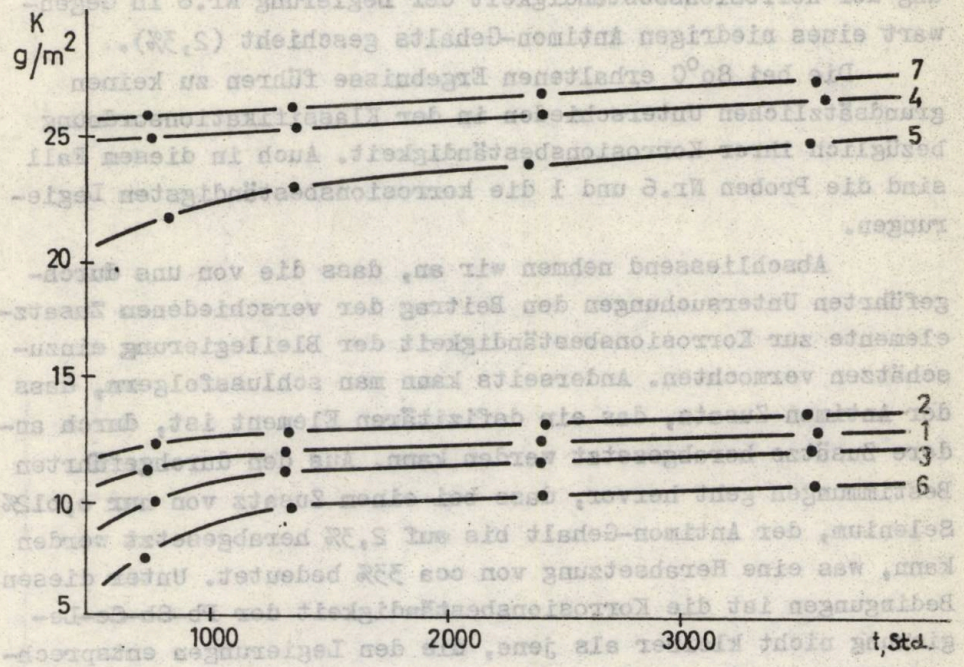



Abb.2. Die zeitliche Abhängigkeit des Gewichtsverlustes ($g/m^2$) der Blei-Antimon-Legierungen und des elektrolytischen Bleis in Schwefelsäuremedium (d=1,28), bei Zimmertemperatur.

beständigkeit: Legierung Nr. 6, 3, 1, 2, 5, 4 und 7 (elektrolytisches Blei).

In Gegenwart des Zusatzes von Kupfer und Arsen nimmt die Korrosionsbeständidkeit etwas ab, wie dies aus dem Vergleich der Proben 3 und 2 ersichtlich ist. Der Zusatz von Zinn ist unvorteilhaft, besonders wenn auch das Antimon in kleinem Prozentsatz vorkommt (Legierung Nr. 4). Diese Legierung weist eine kleine, dem Blei nahekommende Korrosionsbeständigkeit auf.

Die kombinierte Wirkung eines hohen Antimon-Gehaltes, sowie der Zusatz von Silber, erklärt die gute Korrosionsbeständigkeit der Legierung 1 die auch trotz der Gegenwart von Kupfer und Arsen erscheint.

Eine besonders vorteilhafte Wirkung weist der Selenium-Zusatz auf, der die Korrosionsbeständigkeit der Legierung

im schwefelsaurem Medium auch in Gegenwart von Kupfer und Assen erhöht. Diese Wirkung ist um so wichtiger, da die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung Nr.6 in Gegenwart eines niedrigen Antimon-Gehalts geschieht (2,3%).

Die bei 80°C erhaltenen Ergebnisse führen zu keinen grundsätzlichen Unterschieden in der Klassifikationsordnung bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit. Auch in diesem Fall sind die Proben Nr.6 und 1 die korrosionsbeständigsten Legierungen.

Abschliessend nehmen wir an, dass die von uns durchgeführten Untersuchungen den Beitrag der verschiedenen Zusatzelemente zur Korrosionsbeständigkeit der Bleilegierung einzuschätzen vermochten. Anderseits kann man schlussfolgern, dass der Antimon-Zusatz, das ein defizitären Element ist, durch andere Zusätze herabgesetzt werden kann. Aus den durchgeführten Bestimmungen geht hervor, dass bei einem Zusatz von nur 0,012% Selenium, der Antimon-Gehalt bis auf 2,3% herabgesetzt werden kann, was eine Herabsetzung von cca 33% bedeutet. Unter diesen Bedingungen ist die Korrosionsbeständigkeit der Pb-Sb-Se-Legierung nicht kleiner als jene, die den Legierungen entsprechend die laufend beim Bau der Bleiakkumulatoren verwendet werden.

## LITERATURVERZEICHNIS


1. E.S. Vainsberg u.a., J. prikl. him., 32, (1959), 2354.
2. N.A. Novikova u.a., J. prikl. him., 44, (1971), 2447.
3. E. Petzel, F. Stalberg, Metall, 20, (1966), 876.
4. F.L. Laque, H.R.Copson, Corrosion rezistance of metal, and alloys, ed.II. Reinhold Publishing, New-York, 1963, p. 285.
5. H. Weissbach, Werkstoffe u. Korrosion, 15, (1964), 555.
6. L.L. Shreir, Corrosion, George Newnes Limited.London, 1965.
7. H. Grafin D.Kuron, Werkstoffe u. Korrosion, 21, (1970), 3.


## CONTRIBUTII LA STUDIUL REZISTENTEI LA COROZIUNE A UNOR ALIAJE DE PLUMB

### Rezumat


**Au fost efectuate studii referitoare la rezistenţa la coroziune a unor aliaje de plumb în mediu de acid sulfuric. Rezultatele au arătat că stibiul poate fi parţial înlocuit prin alte elemente de aliere. Cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul unui aliaj Pb-Sb cu 0,012% Se.**

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# DETAILLED CONSIDERATIONS ON THE EFFECTS OF AMPLITUDE AND/OR FREQUENCY VARIATIONS IN THE CASE OF A PERPENDICULAR ON HIS AXIS VIBRATED.

Radovan C. and Poraicu M.

Received:2o.o2.1982

The working conditions to wich established data are refered in the present paper,have been defined in a previous work[1]. Thus,relations have been derived for the dependence of the limiting current $I_L$ on amplitude(a) and frequency(f) for a couple of vibrational amplitude and frequency ranges,i.e:

For the range of frequencies 30-60 Hz and amplitudes 0.005-0.2 cm:

$$I_L = A + B(a,f) \qquad (1)$$

in the first region (30-60 Hz and 0.005-0.05 cm) and

$$I_L = K_1 f + K_2 a \qquad (2)$$

respectively,for the linear region(30-60 Hz and 0.08-0.2 cm).

For the range of frequencies 4-12 Hz and amplitudes 0.05 - 1.5 cm:

$$I_L = A_1 + B_1(a,f) \qquad (3)$$

in the first region(4-12 Hz and 0.05-0.15 cm) and

$$I_L = K_3 + K_4 f + K_5 a \qquad (4)$$

respectively,for the linear region(4-12 Hz and 0.6-1.5 cm).

The constants A, B, $K_1$, $K_2$, $A_1$, $B_2$, $K_3$, $K_4$ and $K_5$ dependent on the nature of system and concentration of reacting species have been given in the same paper.

By the use of these relations,dependencies of the limiting current $I_L$ on Reynolds number (Re) and the mass transport coefficient $k_L$ on the same Re were constructed,were $k_L = I_L/nFCA$,( C=concentration of the reacting species,A=area of the electrode,and n respectively F have the known signification).

In figures 1 and 2 like dependencies are shown for the systems $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ obtained by reduction at concentration of $5x10^{-3}$M for both the amplitude and frequency ranges.Similar dependencies were also obtained for the systems $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ and/or $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ (basic electrolyte 1M KCl solution in the first case,1M $H_2SO_4$,rspectively,for the other two systems).For both $I_L$ and $k_L$,on the same figure a couple of dependencies were traced,viz.variations of $I_L$ and $k_L$ depending on Re,with variable frequency and constant amplitude, and variable amplitude and constant frequency,respectively. In the figures,constant frequencies were traced with dashed lines,constant amplitudes with solid lines.

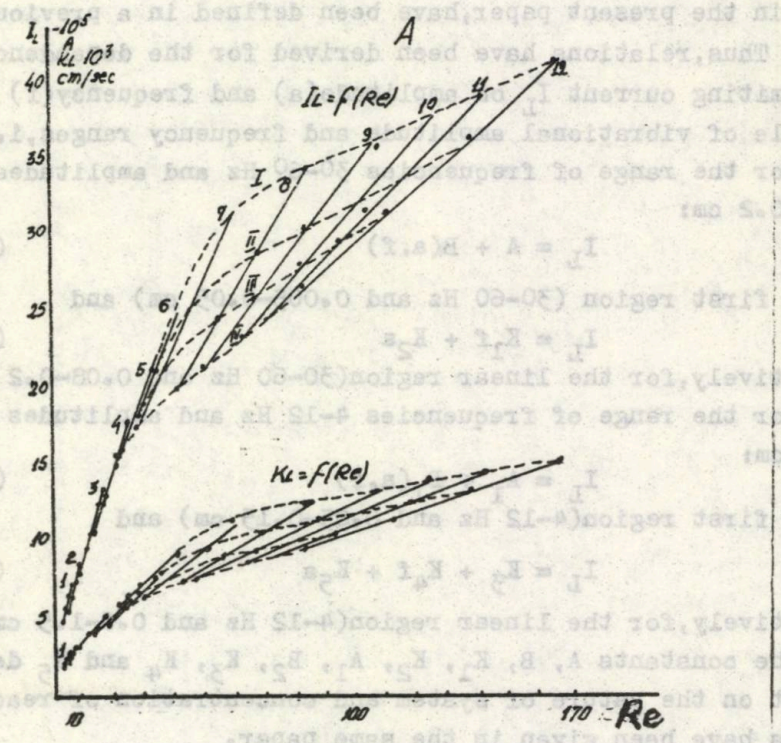



Fig.1 Limiting current $I_L$ and respectively mass transport coefficient $k_L$ in function of Re at different a and f. 1-0.0075cm; 2-0.01cm; 3-0.02cm; 4-0.03cm; 5-0.04cm; 6-0.05cm; 7-0.07cm; 8-0.10cm; 9-0.12cm; 10-0.15cm; 11-0.17cm; 12-0.2cm. I-60 Hz; II-50 Hz; III-40 Hz; IV-30 Hz.

By means of the graphicaly represented dependencies,cha-

racterization of $I_L$ and $k_L$ at any Re, in the interval shown, as well as at any amplitudes and frequencies in intervals investigated is posible, irrelevant of the mode in which a certain Reynold's number is accomplished, i.e. the mode in which the relative electrode-electrolyte motion is enhanced via a frequency vs. amplitude increase.

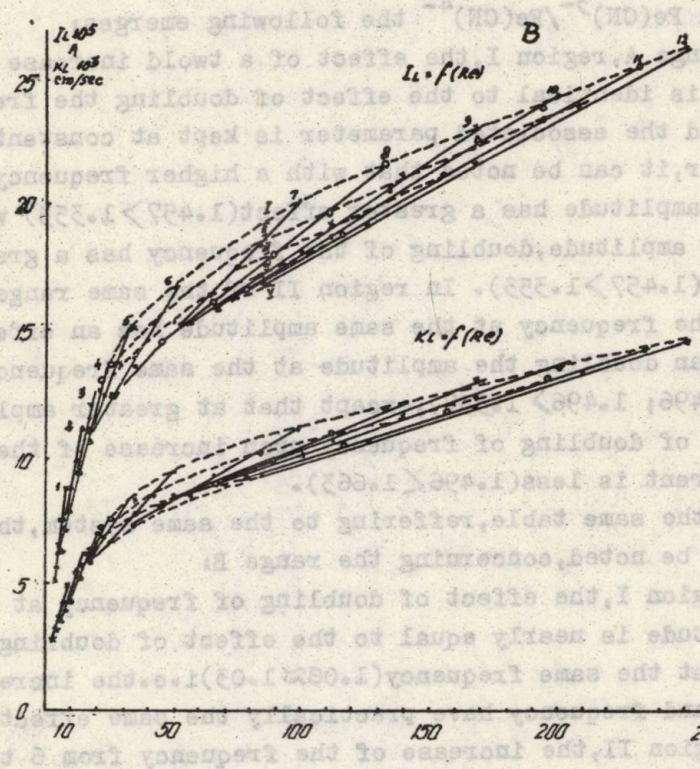



Fig.2 Limiting current $I_L$ and respectively mass transport coefficient $k_L$ in function of Re at different a and f 1-0.05cm; 2-0.09cm; 3-0.125cm; 4-0.150cm; 5-0.020cm; 6-0.30cm; 7-0.60cm; 8-0.80cm; 9-1.0cm; 10-1.2cm; 11-1.4cm; 12-1.5cm. I-12 Hz; II-10 Hz; III-8Hz; IV-6 Hz; V-4 Hz.

Based on this kind of "spectra" of complex dependencies on amplitude, frequency and Re number, the question was risen: which of the vibrational parameters is the most efficient, for the effect of increase of limiting current, respectively for transport coefficient, the amplitude or the frequency increase?

In order to solve this problem, we have firstly effected a

comparison of the limiting current values(Table 1) at $5x10^{-3}$M concentrations for each region of ranges in case of the systems $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ and $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ which are showing marked differences,concerning the limiting current value,for two of amplitudes and frequencies,first doubling the amplitude, and then doubling the frequency(the greater limiting current was related to the smaller limiting current)

By examination of the rations in the table,givenfor chosen system $Fe(CN)^{3-}/Fe(CN)^{4-}$ the following emerges:

For range A,region I,the effect of a twold increase of amplitude is identical to the effect of doubling the frequency,provided the associated parameter is kept at constant value.Further,it can be noted that with a higher frequency,doubling the amplitude has a greater effect($1.457 > 1.353$) while at greater amplitude,doubling of the frequency has a greater effect too($1.457 > 1.353$). In region II of the same range,doubling of the frequency at the same amplitude has an effect greater than doubling the amplitude at the same frequency ($1.633 > 1.496$; $1.496 > 1.337$),except that at greater amplitude the effect of doubling of frequency upon increase of the limiting current is less($1.496 < 1.663$).

From the same table,reffering to the same system,the following can be noted,concerning the range B:

In region I,the effect of doubling of frequency at the same amplitude is nearly equal to the effect of doubling of amplitude at the same frequency($1.06 \approx 1.03$)i.e.the increase of amplitude and frequency have practically the same effect.

In region II,the increase of the frequency from 6 to 12 Hz has a greater effect,than doubling of the amplitude from 0.75 to 1.5cm($1.35 > 1.28$),while by doubling the frequencyfrom 6 to 12 Hz,and at amplitude 1.5cm,compared with the doubling of amplitude from 0.75 to 1.5cm and at frequency 12 Hz,the more pregnant effect of the frequency upon the increase of $I_L$, is diminished($1.28 > 1.21$)compared to($1.36 > 1.28$).The results reported show that with increase of amplitude or frequency,the doubling of the associated parameter,has a lesser effect on the limiting current.However,it can be stated that in this case too,as well as in range A,region II,the doubling of frequency

is more efficient than the doubling of amplitude, concerning the value of the limiting current.

Table 1 Comparison of the limiting current values.

| Type of range | a cm | f Hz | $I_L \cdot 10^5$ Amp | Ratio $\frac{I_L >}{I_L <}$ |
|---|---|---|---|---|
| | $Fe(CN)_6^{3-}$ / $Fe(CN)_6^{4-}$ | | | |
| A. 0.005–0.2 cm and | 0.01 | 30 | 6.13 | |
| 30–60 Hz | 0.02 | 30 | 8.30 | 1.353 |
| Region I: | 0.01 | 60 | 8.30 | 1.457 |
| 0.005–0.05 cm and | 0.02 | 60 | 12.00 | |
| 30–60 Hz | | | | |
| Region II: | 0.1 | 30 | 20.46 | 1.337 |
| 0.08–0.2 cm and | 0.2 | 30 | 27.36 | 1.663 |
| 30–60 Hz | 0.1 | 60 | 34.02 | 1.496 |
| | 0.2 | 60 | 40.92 | 1.202 |
| B. 0.05–1.5 cm and | 0.05 | 6 | 5.04 | |
| 4–12 Hz | 0.1 | 6 | 5.19 | 1.030 |
| Region I: | 0.05 | 12 | 5.19 | 1.060 |
| 0.05–0.15 cm and | 0.1 | 12 | 5.51 | |
| 4–12 Hz | | | | |
| Region II: | 0.75 | 6 | 16.48 | 1.280 |
| 0.6–1.5 cm and | 1.5 | 6 | 21.13 | 1.360 |
| 4–12 Hz | 0.75 | 12 | 22.48 | 1.280 |
| | 1.5 | 12 | 27.13 | 1.210 |
| | $Ce^{4+}$ / $Ce^{3+}$ | | | |
| A. 0.005–0.2 cm and | 0.01 | 30 | 4.06 | |
| 30–60 Hz | 0.02 | 30 | 5.29 | 1.300 |
| Region I: | 0.01 | 60 | 5.29 | 1.465 |
| 0.005–0.05 cm and | 0.02 | 60 | 7.75 | |
| 30–60 Hz | | | | |
| Region II: | 0.1 | 30 | 12.19 | 1.350 |
| 0.08–0.2 cm and | 0.2 | 30 | 20.02 | 1.740 |
| 30–60 Hz | 0.1 | 60 | 20.02 | 1.740 |
| | 0.2 | 60 | 28.74 | 1.440 |
| B. 0.05–1.5 cm and | 0.05 | 6 | 2.29 | |
| 4–12 Hz | 0.1 | 6 | 3.12 | 1.040 |
| Region I: | 0.05 | 12 | 3.12 | 1.080 |
| 0.05–0.15 cm and | 0.1 | 12 | 3.37 | |
| 4–12 Hz | | | | |
| Region II: | 0.75 | 6 | 11.14 | 1.255 |
| 0.6–1.5 cm and | 1.5 | 6 | 13.09 | 1.320 |
| 4–12 Hz | 0.75 | 12 | 15.10 | 1.280 |
| | 1.5 | 12 | 17.95 | 1.188 |

Similar considerations apply to the values given in table relative to the $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ system.

Based on the dependencies revealed in both figures, a more logical and rigurous comparison can made for the same Re, for two distinct and clearly differentiated situation to obtain these Re number: small amplitudes and high frequencies, case 1 and great amplitudes and low frequencies for case 2. The effects of vibration are characterized by $Re^{1-6}$ but as is obvious from the analysis reported, the effects of vibration are note completely characterized, the mode of the vibration is a factor of outstanding importance. High frequency small amplitude vibration is more efficient than low frequency great amplitude vibration.

## REFERENCES


1. M.Poraicu, C.Radovan, G.Facsko, Bul.St.şiTehn.Inst.Pol. Timişoara, Seria Chimie, 24(38) Fasc.2 , 58 (1979).
2. I.Rădoi, Rev.Roum.Chim., 11(8), 919 (1966).
3. I.Rădoi, Bul.St.şiTehn al Inst.Pol.Timişoara, Seria Chimie 15(29), 86 (1970).
4. I.Rădoi, Rev.Roim.Chim., 17(8), 16(1972).
5. H.Gibert, H.Angelino, Canad.J.Chem., 51, 319 (1973).
6. J.Podesta, G.Paus, A.Arvia, Electrochim.Acta, 19, 538 (1974).


## CONSIDERATII DE DETALIU PRIVIND EFECTUL VARIATIEI AMPLITUDINII SI FRECVENTEI IN CAZUL VIBRARII PERPENDICULARE PE AXA

### Rezumat


Privitor la influenţa vibrării asupra curentului limită şi a coeficientului de transport de masă, un rolimportant revine modului de realizare a vibrării. Astfel vibrarea la frecvenţe mari şi amplitudini mici este mai eficientă ca cea la frecvenţe mici şi amplitudini mari.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# THE THERMAL BEHAVIOUR STUDY OF SOME CATION EXCHANGES UNDER DYNAMIC CONDITION.IV.[x] KINETIC PARAMETERS ESTIMATION FOR THE NONIZONTHERMAL DEHYDRATION PROCESS

Idiţoiu Cornelia, Segal E., Pommersheim A., Alexandrescu Carpen

Received: 2o.o2.1982

In the previous papers /1-3/ we have investigated the thermal stability and behaviour, under nonizothermal conditions, of some sulfonic cation exchanges, which were used as catalysts in organic anhydrous media /4-5/. Taking into account that water inhibits the catalytic activity of the ionites in organic medium /4-6/, we have also performed the kinetic study of the catalysts dehydration process, under dynamic conditions.

The relatively large series of data, comprised by each one of the previous papers /1-3/, allowed us to publish only final results of the kinetic computation. Therefore, in this work we present the calculus premises, the computation methods and Fortran IV programmes which have been worked out, in order to accomplish the kinetic study of the catalysts dehydration process with $0 \leq n \leq 6$, reaction order /1-3/.

## The calculus premises

The dehydration process of the polystyrenedivinilbenzene sulfonic type cationites, under nonizothermal heating conditions, might be written as follows:

$$R - SO_3H \cdot mH_2O_{(s)} \longrightarrow \underset{1-\alpha}{R - SO_3H_{(s)}} + \underset{\alpha}{mH_2O_{(g)}} \qquad (1)$$

where: R - polymeric radical.

The kinetic of reaction (1) represented by conversion degree $\alpha$, is described with the following equation /7-1o/:

---

x) The papers I-III have been published in Rev.Chim.(Bucharest) 31, numbers 5,6,7 (198o).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_\alpha (1-\alpha)^n \qquad (2)$$

wehre: $\underline{k}$ - kinetic constant and n - reaction order.If $k_\alpha$ is replaced by its value connected with Arrhenius law,and if we choose a nonizothermal system with a constant heating rate,given by a = dT/dt,then we obtain :

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z_\alpha}{a} \cdot e^{-E/RT} \cdot dT \qquad (3)$$

The relationship (3) is the starting point,both for the diferential and integral approaches of the cationites dehydration kinetic data,in our previous papers /1-3/.

From the numerous kinetic methods presented in literature for polymer nonizothermal pyrolisis,dehydration of mineral crystals,metallic complexes decomposition /11-2o/,because of the processes similarity,we chose the mothods /17-2o/.Thus as a differential approach we have used the Freeman-Carroll method /17/, for estimation of $\underline{E}$ and $\underline{n}$,kinetic parameters.In order to evaluate $\underline{Z}_\alpha$ we used the Murgulescu-Segal's procedure /18/.The results, obtained by differential methods,were compared with those from an integral approach,using Coats-Redfern approximation /19/.

Differential computation approach.

Taking into consideration the linear temperature variation, if the equation (3) is rearranged and logarithmated,the following result is obtained:

$$\lg \frac{d\alpha}{dt} = \lg \frac{d\alpha}{dT} + \lg a = n \cdot \lg(1-\alpha) + \lg Z_\alpha - \frac{E}{2{,}303\,R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (4)$$

Using a difference operator $\Delta$ ,and dividing with $\Delta \lg(1-\alpha)$from equation (4) we obtain a Freeman-Carroll equation variant /17/ which has been emphasized by Segal-Fătu /2o/:

$$\frac{\Delta \lg \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \lg(1-\alpha)} = \frac{\Delta \lg \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \lg(1-\alpha)} = n - \frac{E}{2{,}303\,R} \left[ \frac{\Delta(\frac{1}{T})}{\Delta \lg(1-\alpha)} \right] \qquad (5)$$

The relationship (5) allows directly estimation of the kinetic parameters from the experimental curves (fig.1) which gives the following terms:

$$\alpha_1 = \frac{m_1}{m_f} \; ; \quad \alpha_2 = \frac{m_2}{m_f} \; ; \quad \Delta_1(\lg \frac{d\alpha}{dt}) = \lg C_2 - \lg C_1 \qquad (6)$$

$$\Delta_1 \left[\lg(1-\alpha)\right] = \lg(1-\frac{m_2}{m_f}) - \lg(1-\frac{m_1}{m_f}) \qquad (7)$$

$$\Delta_1\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \qquad (8)$$

Usually we have taken 6-7 points $P_1, P_2 \ldots P_i$ on TG curve(fig.1) which corresponds respectively to $T_1, T_2 \ldots T_i$ and $M_1, M_2 \ldots M_i$ on temperature and linear portion of DTG curves.The terms (6-8)corresponding for each experimental point,were introduced in equation (5) whose linearity was verified and allowed to obtain the values of n,E,parameters and r(linear correlation factor).

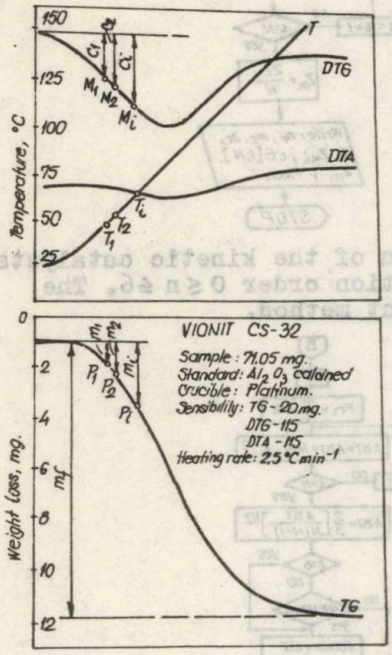



Fig.1. Thermal analysis curves for the nonizothermal dehydration process of the Vionit CS-32 catalyst.

Once the parameters E and n known,the estimation of $Z_\alpha$ ($s^{-1}$)was made by the following relationship /2o/:

$$\lg\frac{d\alpha}{dt} = \lg\frac{Z_\alpha}{a} + n.\lg(1-\alpha) - \frac{E}{RT} \qquad (9)$$

where: a = heating rate($^oC.s^{-1}$; and $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$

The estimation of $Z_\alpha$ was also checked with Murgulescu-Segal /18/ proceduse as following: the points $P_1(m_1,T_1,t_1)$ and $P_2(m_2,T_2,t_2)$ on the TG curve(fig.1)were used in the equation:

$$\lg Z_m = \lg\frac{\Delta m/\Delta t}{m^n} + \frac{E}{2,3o3R}\cdot\frac{1}{T} \qquad (1o)$$

where: $\Delta m = m_2 - m_1$(g); $\Delta t = t_2 - t_1$(s);

$m = \frac{m_1+m_2}{2}$(g) and $T = \frac{T_1+T_2}{2}$(K)

Once the value of $Z_m$($g^{1-m}.s^{-1}$)known,it was possible to estimate $Z_\alpha$ ($s^{-1}$) from the relationship:

$$Z_\alpha = Z_m/m_f^{1-n} \qquad (11)$$

and to compare with the former value of $Z_\alpha$.

Integral calculation approach.

Starting from the equation (3) by integrating it,we obtain:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z_\alpha}{a}\int_0^T e^{-E/RT}\cdot dT \qquad (12)$$

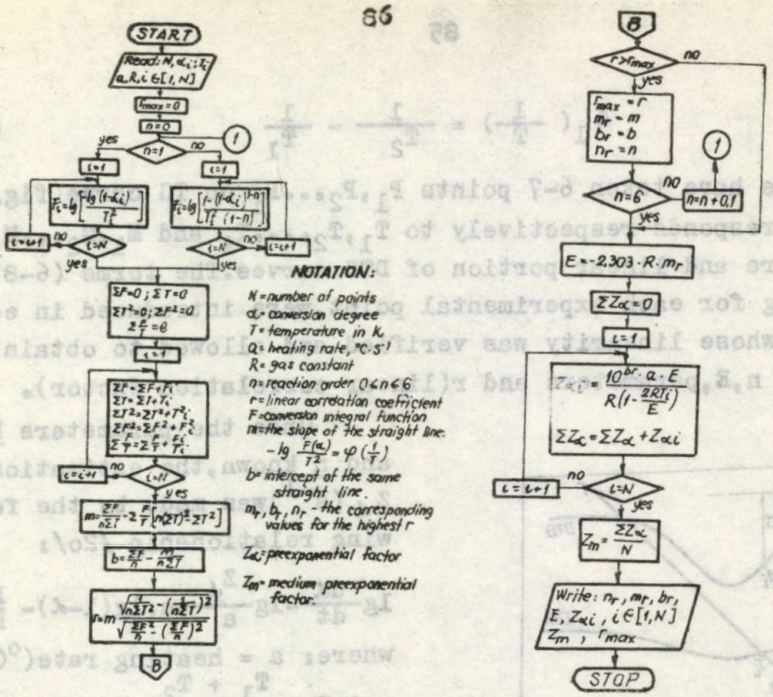



Fig.2. Flow chart for the computation of the kinetic catalysts dehidration parameters, having a reaction order $0 \leq n \leq 6$. The highest linear correlation coefficient method.

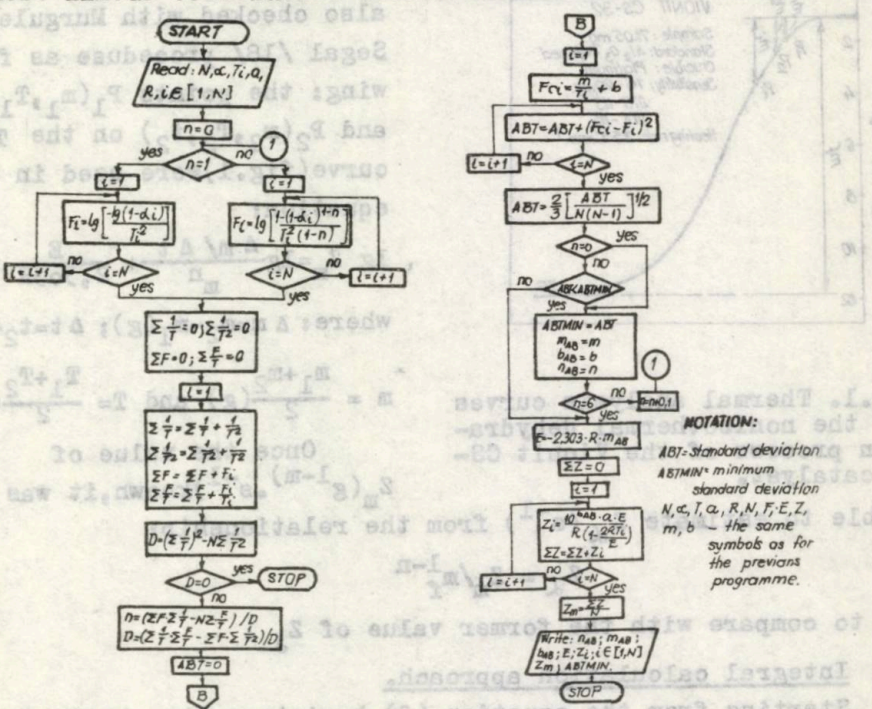



Fig.3. Flow chart for the computation of the kinetic catalysts dehidration parameters, having a reaction order $0 \leq n \leq 6$. The minimum standard deviation method.

The left term is called the conversion integral and is noted as $F(\alpha)$. The right term is named the temperature intergral and can't be exactly calculated. If we introduce the variable change $u \cong -E/RT$, take the logarithms and use Coates-Redfern /19/ approximation:

$$P'(u) \cong 1 - 2RT/E = 1 + 2/u \qquad (13)$$

and $F(\alpha)$ is:

$$F(\alpha) = \begin{cases} \dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} & n \neq 1 \\ \ln(1-\alpha) & n = 1 \end{cases} \qquad (14)$$

we obtain the final relationships, which can be used to calculate kinetic parameters Z and E, if n is assumed to be correct:

$$-\lg\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right] = -\lg\frac{Z_\alpha \cdot R}{a \cdot E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) + \frac{E}{2{,}303R}\cdot\frac{1}{T} \qquad (15)$$

for $n \neq 1$

$$-\lg\left[\frac{-\lg(1-\alpha)}{T^2}\right] = \lg\frac{Z_\alpha \cdot R}{a \cdot E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) + \frac{E}{2{,}303R}\cdot\frac{1}{T} \qquad (16)$$

for $n = 1$

On the basis of equation (15) and (16) two Fortran IV programmes were worked out for the kinetic parameters estimation of the nonizothermal cationites dehydration. The first Fortran IV programme approximates the optimum value of the $F(\alpha)$ function by maximization of "r". The 2-nd Fortran IV programme, uses the minimum standard deviation for the optimum $F(\alpha)$ function, during the variation, of n between zero and six. The flow chart of both programmes are presented in fig.2 and fig.3.

From experimental thermograms(fig.1), $\alpha_i, T_i$, heating rate $a(^{o}C.S^{-1})$ and the value of R, were used as input data. The values of the function $(-\lg F(\alpha), \frac{1}{T})$ were calculated by iteration and also the coefficient "r" (Programme I) or the standard deviation (Programme II). The kinetic order "n" is then chosen, for the maximum "r" or minimum standard deviation, and the parameters E and $Z_\alpha$ values are computed.

Both programes were tested fot the kinetic parameters of the calcium nomohydrated oxalate dehydration.

The test values of the both programes are:

$m_p$=o,o535 g
o,o7 $\leq \alpha \leq$ o,89
a=2,39°C/min

Programme I : n=o,72; E=23,4 Kcal/mol
r=o,997o; $Z_\alpha = 2{,}8.1o^{8}s^{-1}$

Programme II : n=o,71; E=23,3 Kcal/mol
$Z_\alpha = 2{,}5x1o^{8}s^{-1}$

The kinetic results given in literature fot the tested reac-

tion are:a)Coats-Redfern/19/: n=0,71;E=21,4 Kcal/mol,b)Marcu-Segal /7/: n=0,71;E=21,4 Kcal/mol, n=1,00;E=18,86 Kcal/mol;Z =6,35x10$^{6}$s$^{-1}$; c)Fătu(ATD)/2/: n=1,00;E=21,8 Kcal/mol;Z =6,23x10$^{6}$s$^{-1}$,d)Segal-Fătu /20/: n=1,2;E=21,8 Kcal/mol; n=1,1;E=23,0 Kcal/mol.

It can be seen,tat our obtained values for E,n,Z are in a good agreement with those given in literature/7,19-20/.The veracity of the integral results,obtained by Fortran IV computation,were also compared with those given by differential methods as can by noticed in our earlier papers /1-3/.

REFERENCES


1-3. Idiţoiu C.,Segal E.,Rev.Chim.,31(5) 473(1980);31(6) 546(1980); 31(7) 650(1980)

4. Horescu I.,Idiţoiu C.,Rev.Chim.,27(7) 578(1980)

5. Idiţoiu C.,Segal E.,Gates B.C.,J.Catalysis,54 442(1978)

6. Pitocheli A.R.,"Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects", Rohm and Haas,Philadelphia,1975,p.5-10

7. Marcu V.,Segal E.,Rev.Chim.,28(1) 33(1978)

8. Flyn J.H.,Wall L.A.,J.Res.Nat.Bur.Stand.,A 70,487(1966)

9. Murgulescu I.,Fatu D.,Segal E.,J.Thermal Analysis,1,98(1969)

10. Segal E.,Rev.Roum.Chim.,18 1955(1973)

11. Doyle C.D.,J.Appl.Polym.Sci.,5,285(1961)

12. Anderson H.C.,Macromol.Chem.,51,233(1962)

13. Anderson D.A.,Freeman E.S.,J.Polymer Sci.,54,253(1961)

14. Reich L.,Lee H.T.,Levi D.W.,J.Polymer Sci.,131,535(1963)

15. Flyn J.H.,Vall L.A.,Polymer Letters,4,323(1966)

16. Reich L.,Polymer Letters,3,231(1965)

17. Freeman E.S.,Carroll D.J.,J.Phys.Chem.,62,394(1958)

18. Murgulescu I.,Segal E.,Stud.cercet.chim.Acad.RSR 15,261(1967)

19. Coats A.W.,Redfern J.P.,Nature,201,61(1964)

20. Segal E.,Fătu D.,J.Thermal Analysis,9,65(1976)


STUDIUL COMPORTARII TERMICE A UNOR CATIONITI IN REGIM DINAMIC. IV EVALUAREA PARAMETRILOR CINETICI AI PROCESULUI DE DESHIDRATARE NEIZOTERMA


Rezumat

Se prezintă unele metode diferenţiale şi integrale de evaluare a parametrilor cinetici,pentru procese eterogene neizoterme cu ordine aparente de reacţie superioare ($0 \leq n \leq 6$).

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# COMPUTATION OF CATALYST SELECTIVITIES IN THE HYDROGENATION OF VEGETAL OILS

Vladea R. and Ciucanu I.

Received 23.02.1982

The hydrogenation of natural oils has as all heterogeneous catalytic processes, a complex nature. According to investigations of Bailey [1], several reaction steps occur during the hydrogenation of triglycerides containing linolenic fatty acid, which are best illustrated by the reaction mechanism presented in the following scheme :

$$\text{linolenic} \xrightarrow[\text{isolinoleic}]{\text{linoleic}} \text{oleic} \longrightarrow \text{stearic}$$

(Isolinoleic fatty acid = 9:10, 15:16, octadecadienoic acid).

For the description of the hydrogenation kinetics according to this scheme, four different reaction-rate constants corresponding to the reacting components are necessary as well as three coefficients indicating the proportion of linolenic fatty acid which is converted to linoleic, isolinoleic, and oleic fatty acid. According to Bailey, all these reactions are irreversible and first-order. But even under these conditions, which are favorable for the calculation of kinetics, and under the assumption that the reactions take place without a change in volume, the amount of work involved in further calculations would be considerable. In addition, the determination of all components present in the reaction mixture requires extensive analytical operations.

Albright [2] has formulated a simpler mechanism :

trienoic acids ⟶ dienoic ⟶ monoenoic ⟶ stearic acid.

The accuracy of this simple mechanism for the hydrogenation of fatty oils is sufficient in most cases. Many authors [3-6] have therefore based their investigations on this model, and it is also

used for the calculations in this study.

The cis-trans-isomerism need not be considered in connection herewith because there are no difference in the hydrogenation velocity of the two isomers [7] .

Mathematical equations were developed based on the above assumptions that each of the three hydrogenation steps is irreversible and first order ; rate constants for each step are designated as $k_3$, $k_2$, $k_1$, respectively,These equations were used by substituting the compositions in the bulk of oil phase and not actual compositions at the catalyst surface where the reactions actually occur. Consequently, the calculated rate constants are pseudo and not true chemical rate constants. The selectivity ratio is defined as the ratio of this rate constants, e.g. $S_{21} = k_2/k_1$. Such a ratio is of importance in characterizing the selectivity for hydrogenations using catalysts such as nickel, platinum or palladium. Such catalysts are quite effective for the hydrogenation of monounsaturated groups but are even more effective for polyunsaturated groups. A selectivity ratio of $S_{32} = k_3/k_2$ is useful for runs in which the major hydrogenation reactions are of the triunsaturated groups, but less unsaturated groups are hydrogenated to only a small extent. Copper chromite catalysts are effective for such hydrogenations.

The corresponding mathematical equations for this kinetic model will be the following : $dC_3/dt = - k_3C_3$ (1); $dC_2/dt = - k_2C_2 + k_3C_3$ (2) ; $dC_1/dt = - k_1C_1 + k_2C_2$ (3) ; $dC_o/dt = k_1C_1$ (4).

The equations (1)-(4) were integrated and the quantity t which merely has the meaning of a pseudo-time was omitted.

After some transformations [8] , the following equations are obtained :

$$\left[\frac{e + x}{f + x}\right]^{x} = d \qquad (5)$$

$$\left[\frac{e + g\ \left[1 - S_{32}\ (1 - \frac{1}{y})\right] + y}{f + h\ \left[1 - S_{32}\ (1 - \frac{1}{y})\right] + y}\right]^{y} \qquad (6)$$

where :

$$d = a_3/c_3,\ e = c_2/c_3,\ f = a_2/a_3,\ g = c_1/c_3,\ h = a_1/a_3$$

and $x = S_{32}/(S_{32}^{a} - 1)$ , $y = S_{31}/(S_{31} - 1)$.

As it can be seen, to solve these equations is a very laborious task. This paper is dealing with a program written for HP 9810 calculator by which it is possible to find the values for $S_{32}$, $S_{31}$ and $k_3$.

The program is shared into two parts. In the first one the $S_{32}$ and $S_{31}$ values are determined by succesive approximation method. An arbitrary value is assigned for x, between 1 and 5, the value being modified ($\pm$) with a variable step until the equation (9) value will be 0.01. With the x value it is easily to calculate $S_{32}$, which is substituted in equation (6) being possible to calculate the y value by another successive approximation series, and implicitly, the $S_{31}$ value.

At the end of the first part of the program, the iodine value is calculated with the equation (7) :

$$I.V. = 2.6161\ C_{18:3} + 1.7321\ C_{18:2} + 0.8601\ C_{18:1} \qquad (7)$$

Table 1 shows $S_{32}$, $S_{31}$ and I.V. for the hydrogenation of a soybean oil at 5 at, 190°C and 2 % nickel as catalysts.

Table 1. The selectivities and iodine values for the hydrogenation of a soybean oil at 5 at, 190°C and 0.2 % nickel as catalyst.

| Time min. | $C_{18:1}$ % | $C_{18:1}$ % | $C_{18:1}$ % | I.V. g $I_2$/100 g | $S_{32}$ | $S_{31}$ | $S_{21}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 22.72 | 52.43 | 8.89 | 133.6 | - | - | - |
| 10 | 43.43 | 31.52 | 3.12 | 95.07 | 1.61 | 5.79 | 3.60 |
| 15 | 50.78 | 16.80 | 0.82 | 74.42 | 1.74 | 6.32 | 3.62 |
| 25 | 49.47 | 7.36 | 0.25 | 56.05 | 1.57 | 5.64 | 3.59 |
| 34 | 45.92 | 5.82 | 0.08 | 49.90 | 1.89 | 6.23 | 3.29 |
| 43 | 42.29 | 1.98 | 0.01 | 39.84 | 1.89 | 7.60 | 4.02 |

This part of the program is useful in the case of a known value for the final concentration. If this value is missing it would be better to use a graphical method by which is possible to evaluate the concentation in time. A faster evaluation of a hydrogenation catalyst quality becomes possible with a small number of experimental data. With the aid of the liniarized form of equation (4) is possible, from experimental data (Table 1), to calculate the $k_3$ value (Figure 1). By plotting $c_2$ vs. t for the above calculated $k_3$ and using $S_{32}$ = 1-5 (usual values) as parameter, a chart is established. With the aid of this chart, the selectivity $S_{32}$ is immediatly estimated from experimental data.

(Figure 2).

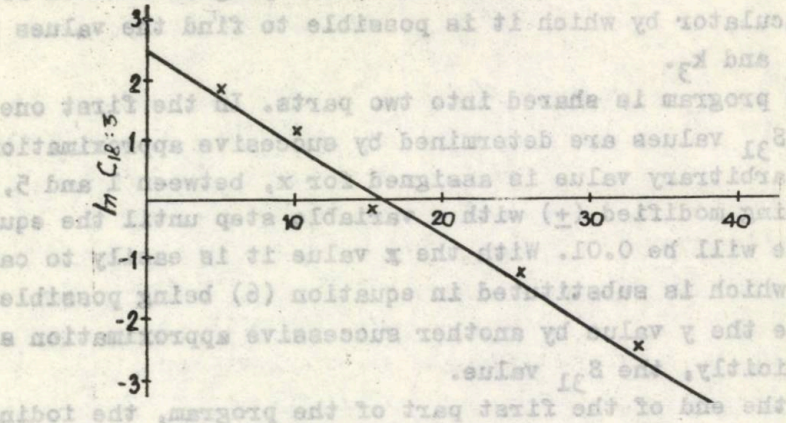



Fig.1. The rate constant $K_3$ calculation for the hydrogenation of a soybean oil at 5 at, 190°C and 0.2 % nickel as catalyst.

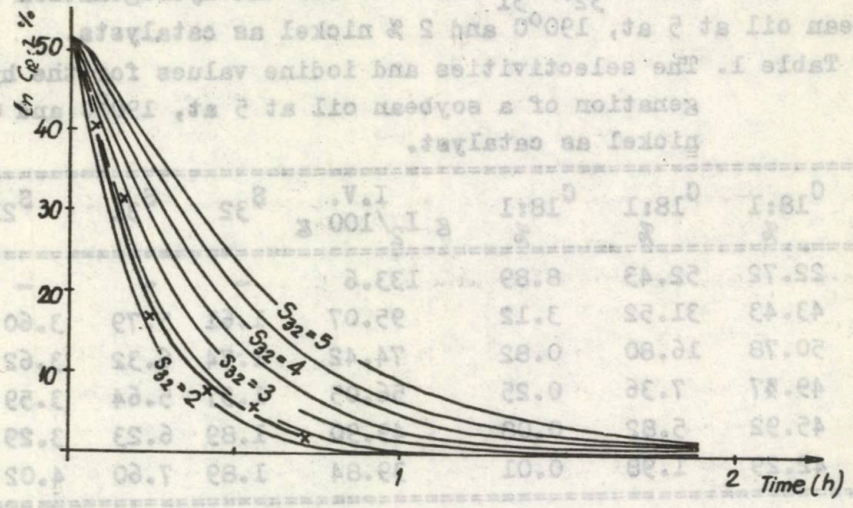
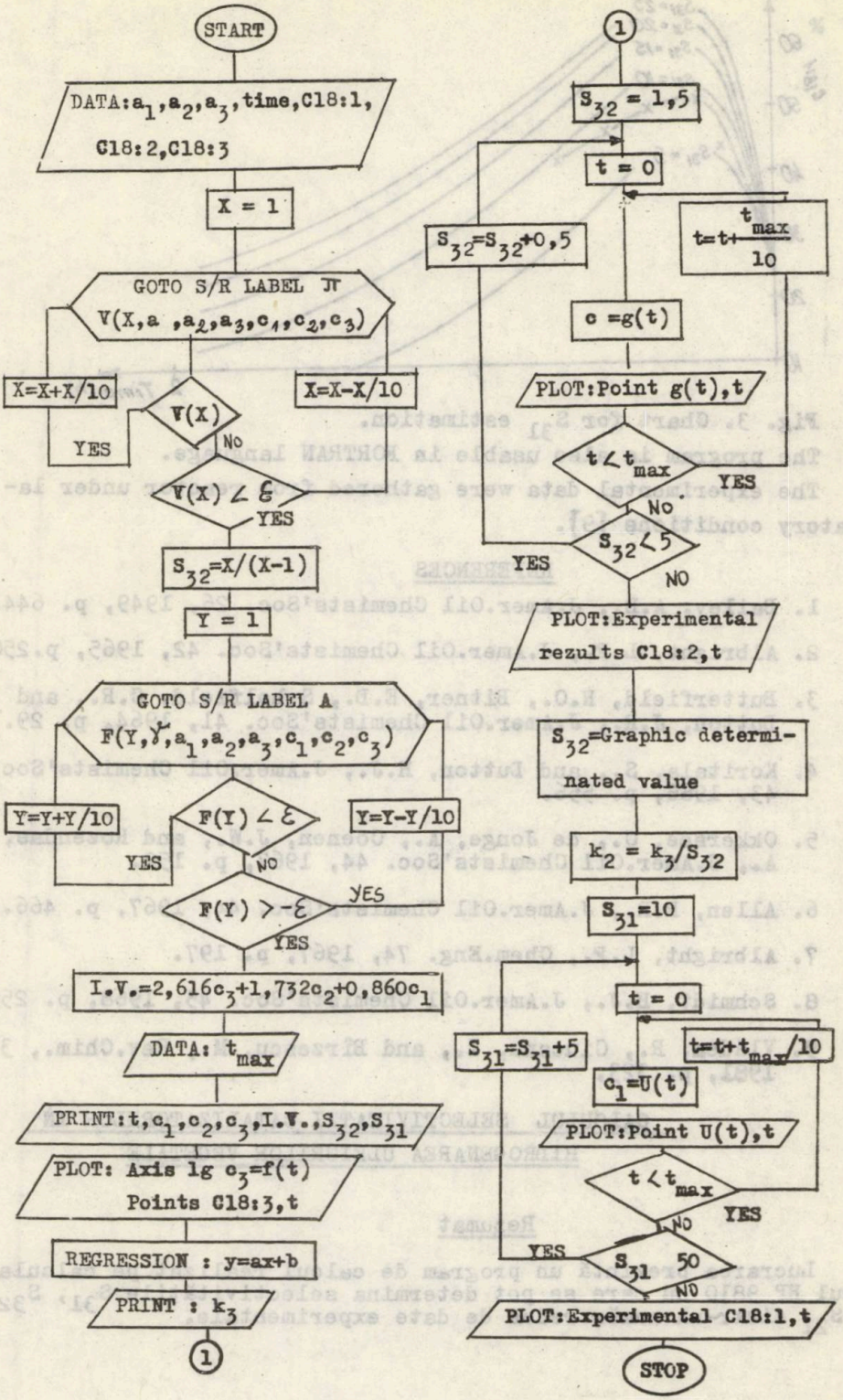



Fig.2. Chart for $S_{32}$ estimation.

For the evalution of actual $S_{31}$ for a catalyst is necessary to use another chart (Figure 3) which results by plotting $c_1$ vs. t for known values of $k_3$ and $S_{32}$ and using $S_{31}$ = 10 - 50 (usual values) as parameter. Few experimental data are necessary to estimate the actual value of $S_{31}$.

The program has 1946 program steps, being able to work with 12 pairs of experimental values maximum, or more with cassette memory.

The flow diagram of computing program is given in Figure 4.


START
DATA:a1,a2,a3,time,C18:1,
C18:2,C18:3
X = 1
GOTO S/R LABEL Π
V(X,a1,a2,a3,c1,c2,c3)
X=X+X/10
V(X)
YES
NO
X=X-X/10
V(X) < ε
YES
S32=X/(X-1)
Y = 1
GOTO S/R LABEL A
F(Y,γ,a1,a2,a3,c1,c2,c3)
Y=Y+Y/10
F(Y) < ε
YES
NO
Y=Y-Y/10
F(Y) > -ε
YES
YES
I.V.=2,616c3+1,732c2+0,860c1
DATA: tmax
PRINT:t,c1,c2,c3,I.V.,S32,S31
PLOT: Axis lg c3=f(t)
Points C18:3,t
REGRESSION : y=ax+b
PRINT : k3
1
1
S32 = 1,5
t = 0
S32=S32+0,5
t=t+tmax/10
c =g(t)
PLOT:Point g(t),t
t < tmax
YES
NO
S32<5
YES
NO
PLOT:Experimental
rezults C18:2,t
S32=Graphic determi-
nated value
k2 = k3/S32
S31=10
t = 0
S31=S31+5
t=t+tmax/10
c1=U(t)
PLOT:Point U(t),t
t < tmax
YES
NO
S31 50
YES
NO
PLOT:Experimental C18:1,t
STOP

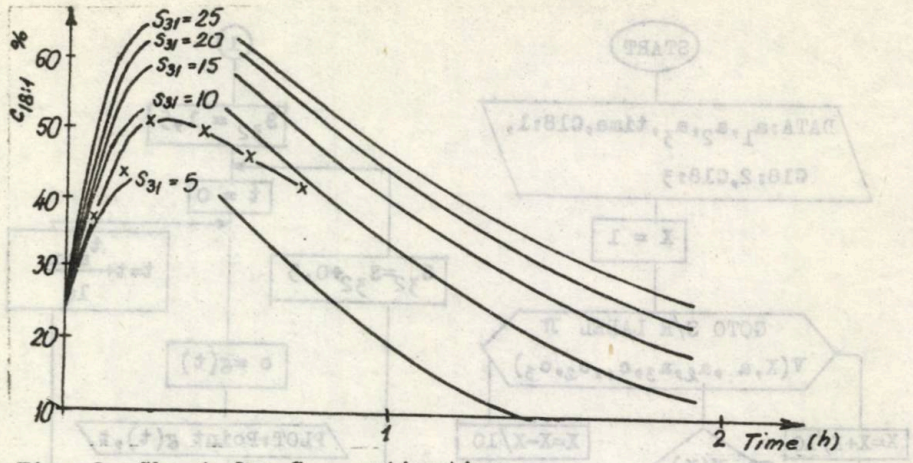



Fig. 3. Chart for $S_{31}$ estimation.

The program is also usable in FORTRAN language.

The experimental data were gathered from reactor under laboratory conditions [9].

## REFERENCES

1. Bailey, A.E., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 26, 1949, p. 644.

2. Albright, L.F., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 42, 1965, p.250.

3. Butterfield, R.O., Bitner, E.D., Scholfield, C.R., and Dutton, J.R., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 41, 1964, p. 29.

4. Koritala, S., and Dutton, H.J., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 43, 1966, p. 556.

5. Okkersee, C., de Jonge, A., Coenen, J.W., and Rozendas, A., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 44, 1967, p. 152.

6. Allen, R.R., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 44, 1967, p. 466.

7. Albright, L.F., Chem.Eng. 74, 1967, p. 197.

8. Schmidt, H.J., J.Amer.Oil Chemists'Soc. 45, 1968, p. 250.

9. Vlădea, R., Ciucanu, I., and Bîrzescu, M., Rev.Chim., 32, 1981, p. 323.

## CALCULUL SELECTIVITATII CATALIZATORILOR IN HIDROGENAREA ULEIURILOR VEGETALE

### Rezumat

Lucrarea prezintă un program de calcul realizat pe calculatorul HP 9810 cu care se pot determina selectivităţile $S_{31}$, $S_{32}$ şi $S_{21}$ dintr-un număr redus de date experimentale.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# ACRYLIERUNG VON HETEROCYCLEN MIT KOHLENSÄURENDERIVATEN 6 1. UMSETZUNGEN VON N-HETEROCYCLEN MIT PHENYLISOCYANAT UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER PRODUKTE

Glatt H.H.,Bacaloglu R.,Csunderlik C.,Brekner M.

Eigegangen am:19.o2.82

## 1.Einleitung

Bekanntlich reagieren Imidazole, den Reaktionsbedingungen entsprechend sowohl am 1-N-[2-4] als auch am 2-C-Atom [5,6]. Heterocyclen mit einem einzigen N-Atom (Pyrrol, Indol, Carbazol) reagieren ausschließlich am 2-C-Atom [7,8]. 2-Aminobenzimidazole hingegen lassen sich sowohl am endo- als auch am exo-N-Atom acylieren [9,10]. Diese verschiedene Reaktivität bewog uns die Umsetzungen von einigen N-Heterocyclen mit Phenylisocyanat eingehender zu untersuchen.

Durch Behandeln von N-Heterocyclen mit Phenylisocyanat in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln bei 30-60° werden die in Tab.1 zusammengetragenen heterocyclischen N-Phenylcarbamoylderivate mit 35-95 proz. Ausbeute gewonnen. Zwar weichen die Schmelzpunkte der erhaltenen Produkte von jenen in der Literatur angegebenen ab doch sogar mehrmaliges Umkristallisieren ließ unsere Schmelzpunkte unverändert. Eine HPLC-Untersuchung wies auf die hohe Reinheit von 1-8 hin.

Die IR-Spektren der dargestellten Produkte deuten in allen Fällen auf eine N-Acylierung hin. Die Amidbanden der Produkte sind in Tab.2 zusammengestellt. Die der Carbamoyl-NH-Gruppe entsprechende Valenzschwingungsbande ist in allen Verbindungen bei 3240-3360 $cm^{-1}$ als breite, mittelstarke Bande erkennbar. In allen Verbindungen ist diese Bande gut erkennbar. In den Verbindungen 3-5 und 7 erscheint die andere NH-Bande um 3100 $cm^{-1}$. Die Carbonylvalenzschwingung (Amidbande I) erscheint erwartungsgemäß bei 1680-1730 $cm^{-1}$. Die Amidbande II (größtenteils $\delta_{NH}$) liegt um

Table 1 Relative uncorrected retention times and FID relative molar response factors for chlorinated acetonitriles

| Compound | Molecular weight $M_i$ | Relative uncorrected retention times * RIR | $s_{rel}$% | FID relative molar response factors * $f_i$ | $s_{rel}$% |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3CN$ | 41,05 | 0.445 | 2.93 | 2.625 | 6.21 |
| $CH_2ClCN$ | 75.50 | 1.097 | 3.11 | 0.567 | 4.62 |
| $CHCl_2CN$ | 109.94 | 0.897 | 3.16 | 0.264 | 3.40 |
| $CCl_3CN$ | 144.39 | 0.363 | 3.72 | 0.120 | 4.63 |
| $CCl_4$ | 153.82 | 0.289 | 3.45 | 0.140 | 5.85 |
| $C_6H_5Cl$ | 112.56 | 1.000 | | 1.000 | |

* Each value represents the average of 10 determinations; relative standard deviation $s_{rel}$% was calculated using the following relations:

$$s_{rel}\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \qquad \bar{x} = \frac{\sum_{n} x_i}{n} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

The molar response factors were determined by using relation (1)

$$f_i = \frac{n_i \, S_{st}}{n_{st} \, S_i} \qquad (1)$$

where n and S have the significance of measured weight (moles) and the peak area (arbitrary units) respectively. Indices i and st refer to the analysed compound and the internal standard respectively.

The net FID response (ionization current) is proportional to the molar rate of entry of the component into sensing element and to the number of carbon atoms in the molecule [7]. In the case of studied halogenated aliphatic nitriles we can suppose that substituting alpha hydrogen heteroatom determines a considerable decrease of the relative molar response. The significance of heteroatom effect in compounds with a small number of carbon atoms, as well as the initial statement that FID response is proportional also to the halogen content in the nitrile molecule provided a correlation between $f_i$ values and molecular weight of chlorinated acetonitriles.

The best correlation is the double logarithmic one:

$$\log f_i = -2.4121 \log M_i + 4.3068 \qquad (r = 0.9988) \quad (2)$$

Linear correlations between the relative uncorrected retentions (RIR) and molecular weights were also made up:

$$RIR = -0.0109\ M_i + 1.9802 \qquad (r = 0.9797) \quad (3)$$

for mono-, di-, trichloroacetonitrile and carbon tetrachloride as well as between the relative uncorrected retentions and boiling points of chlorinated acetonitriles having the form (4):

$$RIR = 0.0185\ P_i - 1.1853 \qquad (r = 0.9995) \quad (4)$$

were $P_i$ are the boiling points of mono-, di- and trichloroacetonitrile, proving thus the accomplishment of a quasi-ideal partition system.

## 3. Experimental

Materials. Monochlorobenzene (Loba Chemie) and acetonitrile (BDH) of chromatographic purity were used. Carbon tetrachloride was "Reactivul" product for chromatography use. Authentic samples of nitriles were synthetized using the method described in [6] and purity of products was proved by infrared and $H^1$-NMR spectroscopy. All nitriles were not less than 99.5% pure by GC analysis. The liquid phases DEGS and Carbowax 1500 and the supports were supplied by Carlo Erba.

Apparatus. The gas-liquid chromatographic measurements were carried out with a Chromatron GCHF 18.3 heated dual flame-ionization detector programmed instrument. It was equipped with a 0-2 mV recorder. The columns employed were 200 x 0.3 cm I.D stainless steel tube operating between 70-200°C (4°C/min). Nitrogen was used as the carrier gas at a flow-rate of approximately 30 ml/min. Flow ratio $N_2/H_2$/Air was 2/1/9. The samples were introduced with a 10-µl Hamilton microsyringe. The injection port and detector were maintained at 200 and 220°C, respectively.

Column packings. DEGS (15%) supported on silanized Chromosorb P of particle size 60-80 mesh (Carlo Erba) served a packing for the analysis of $CCl_4$, $CCl_3CN$, $CHCl_2CN$ and $CH_2ClCN$. Carbowax 1500 (10%) supported on Chromosorb P of particle size 80-100 mesh was used as stationary phase for acetonitrile determination.

Calibration mixtures. The calibration mixtures which contain all components were prepared using quantities of 0.2-1.0 g of each nitrile and internal standard, and concentrations similar to those estimated in the reaction products from gas phase chlorination of acetonitrile. Volumes of 1.0 microliter of chlorinated nitriles of known composition and weighed internal standard were injected.

Chromatographic signals were evaluated using a digitizer and an adequate programme written for Hewlett Packard 9810 calculator.

## REFERENCES


1 H.M.Mc Nair and E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Instrument Division, Palo Alto, 1969, p.40

2 J.S.Lewis, Compilation of Gas Chromatographic Data, ASTM Special Technical Publication No.343, ASTM Philadelphia, 1963, p.315

3 Y.Gelas-Miale and R.Vessière, Synthesis, 1005 (1980)

4 Ko Wakabayashi, M.Tsunoda and Y.Suzuki, Bull.Chem.Soc. Japan, 44, 148 (1971)

5 R.J.Card and L.Schmitt, J.Org.Chem., 46, 4, 754 (1981)

6 D.B.Reisner and E.C.Horning, Org.Syntheses, Coll.vol.IV, John Wiley & Sons, New York, 1963, p.144

7 J.Novàk, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1975, p.56


## ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE GAZ-LICHID A CLORACETONITRILILOR

### Rezumat


S-a studiat o metodă de analiză prin cromatografie gaz-lichid a produselor de clorurare a acetonitrilului folosind coloane umplute cu DEGS/Chromosorb P silanizat şi Carbowax 1500/Chromosorb P.

S-au stabilit corelări între retenţia relativă, factorii de răspuns molar relativ, punctele de fierbere şi greutatea moleculară pentru detecţia cu ionizare de flacără.

Buletinul Stiinţific şi Tehnic
al
Institutului politehnic "Traian Vuia" Timişoara
Tom 27(41) CHIMIE 1982

# GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF CHLOROACETONITRILES

Cotarcă L. and Bacaloglu R.

Received: 21.02.1982

## 1. Introduction

The analysis of reaction products in gas phase chlorination of acetonitrile involves the separation of a mixture made up of chloroacetonitriles (mono-, di- and trichloroacetonitrile) and carbon tetrachloride. Gas chromatography provides the identification and quantitation of these components in order to establish the acetonitrile conversion using polar liquid phases from class A or B [1] . Quasi-ideal partition systems are obtained. The components are separated according to their boiling points. For gas-liquid chromatography of nitriles with or without hydrogen atoms in alpha position, references recommend supported liquid phases as: Diethylene glycol succinate (DEGS)/Chromosorb W [2,3] , Dioctyl phtalate/Shimalite C [4] , and Penwalt 223 + 4% KOH/Gas-Chrom R [5] .

## 2. Results and discussions

Measured quantities of monochloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile and carbon tetrachloride mixed with an internal standard (monochlorcbenzene) were analyzed using a 15 % DEGS supported on silanized Chromosorb P packed column. A 10 % Carbowax 1500/Chromosorb P column was used for the analysis of $CH_3CN$. Chromatographic signals were assigned and the relative retention times to monochlorobenzene were determined by comparing them with authentic samples of carbon tetrachloride and nitriles synthetized from corresponding acids via esterification, amidation and amide deshydration [6] .

Table 1 presents relative uncorrected retention times to monochlorobenzene, as well as relative molar response factors ($f_i$) of analysed compounds by internal standardization with monochlorobenzene.

Tabelle 1. Dargestellte heterocyclische N-Phenylcarbamoyl-derivate

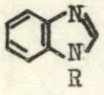
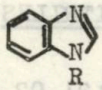
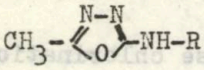
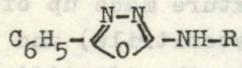
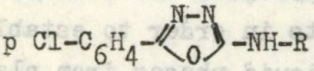
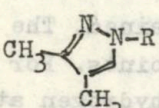
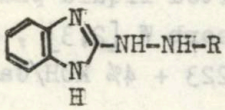
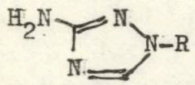
| Nr | Formel | Lösungsmittel | T(°C) | Ausbeute (%) | Schmelzpunkt gef. | Schmelzpunkt Lit. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. |  | Ether | 30 | 84 | 93-6 | 116-17,5 [11] |
| 2. |  | Aceton | 30 | 94 | 173-4 | 150 [12] |
| 3. |  | Aceton | 60 | 39 | 194-7 | 188-90 [13] |
| 4. |  | Aceton | 60 | 53 | 202-4 | 208-9 [13] |
| 5. |  | Aceton | 60 | 71 | 239-41,5 | 231-5 [13] |
| 6. |  | Aceton | 30 | 76 | 65-8 | 66-7 [14] |
| 7. |  | DMF | 30 | 41 | 153-156 | - |
| 8. |  | Pyridin | 30 | 34 | 162-164 | - |

Tabelle 2. Amidbanden der dargestellten heterocyclischen N-Phenylcarbamoylderivate

| Verbindung | $\nu_{NH}$ | $\nu_{C=O}$ I | $\nu_{N-C}$ III | $\delta_{NH}$ II |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 3237 | 1727 | 1327 | 1553 |
| 2 | 3310 | 1703 | 1320 | 1545 |
| 3 | 3277,3100 | 1700 | 1300,1308 | 1556 |
| 4 | 3267,3100 | 1680 | 1310,1324 | 1542 |
| 5 | 3283,3100 | 1700 | 1315 | 1567 |
| 6 | 3335 | 1713 | 1310 | 1510 |
| 7 | 3290,3200,3100 | 1700 | 1300 | 1540 |
| 8 | 3361 | 1727 | 1310 | 1551 |

1510-1570 $cm^{-1}$ und die Amidbande III (größtenteils $\nu_{C-N}$) um 1300 $cm^{-1}$. Die dem Phenylring entsprechenden Banden (in Tab.2 nicht angegeben) liegen in den wohlbekannten Bereichen. Im IR-Spektrum von 8 erscheinen die der primären Aminogruppe charakteristischen Banden (antysymmetrische und symmetrische Valenzschwingung bei 3437 bzw 3285 $cm^{-1}$; die Deformationsschwingung in der Ebene und außerhalb der Ebene bei 1640 bzw 464 $cm^{-1}$), was auf eine Acylierung am endocyclischen N-Atom hinweist.

Die $^1$H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen sind aus Tab.3 ersichtlich und beweisen eindeutig die N-Acylierung.

Tabelle 3. $^1$H-NMR-Spektren der heterocyclischen N-Phenylcarbamoyl-derivate

| Verbindung [a] | Signal δ (ppm) | Kopplung | Integrale | Zuordnung |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 10,3 [b] | s c) breit | 1H | $NH_2$ |
| | 8,33 | s | 1H | $H^2$ |
| | 6,77-7,81 | m | 7H | $5H_{arom}+H^4+H^5$ |
| 2. | 10,36 [b] | s | 1H | $NH$ |
| | 8,83 | s | 1H | $H^2$ |
| | 7,85-8,25 | m | 1H | $H^7$ |
| | 6,75-7,75 | m | 8H | $8H_{arom}$ |
| 3. | 10,75 [b] | s breit | 1H | NH |
| | 9,49 [b] | s | 1H | NH |
| | 7,65-8,00 | m | 5H | $5H_{arom}$ |
| | 2,39 | s | 3H | $CH_3$ |
| 4. | 11,00 [b] | s breit | 1H | NH |
| | 9,50 [b] | s | 1H | NH |
| | 7,60-8,10 | m | 2H | $2H_{arom}$ |
| | 6,80-7,65 | m | 8H | $8H_{arom}$ |
| 5. | 11,00 [b] | s breit | 1H | NH |
| | 9,55 [b] | s | 1H | NH |
| | 6,78-7,88 | m | 9H | $9H_{arom}$ |
| 6. | 9,94 [b] | s | 1H | NH |
| | 6,88-7,76 | m | 5H | $5H_{arom}$ |
| | 6,06 | s | 1H | $H^4$ |
| | 2,46 | s | 3H | $CH_3$ |
| | 2,18 | s | 3H | $CH_3$ |
| 7. | 11,95 [b] | s | 1H | NH |
| | 9,29 [b] | s | 1H | NH |
| | 8,69 [b] | s | 1H | NH |
| | 6,75-7,68 | m | 10H | $9H_{arom}+NH$ |

Tabelle 3 (Fortsetzung).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 8 | 9,97 b) | s | 1H | NH |
| | 8,63 b) | s | 2H | $NH_2$ |
| | 7,56 | s | 1H | $H^1$ |
| | 6,75-7,73 | m | 5H | $5H_{arom}$ |

a) Lösungsmittel DMSO-$d_6$ Standard HMDS
b) diese Signale verschwinden durch Behandeln der Probe mit $D_2O$.
c) s-Singulett, m-Multiplett.

Im Falle von 1 und 2 erscheinen die relativ sauren NH-Gruppen des Phenylcarbamoylrestes bei grossen chemischen Verschiebungen, als breite Singulette. Durch Behandeln dieser Proben mit $D_2O$ verschwinden diese Signale.

Ein klarer Beweis, anhand dessen eine eventuelle C-Acylierung gänzlich ausgeschlossen werden kann, ist das Erscheinen des dem in der 2-Position des Imidazolsystems befindlichen H-Atoms entsprechenden Singuletts ($H^2$ 8,33 ppm in 1; 8,82 ppm in 2). In 2 erscheint das durch den Anisotropiekegel der Carbamoylgruppe tieffeldverschobene Signal des aromatischen $H^7$ als komplexes Multiplett. Diese Tieffeldverschiebung des Signals des aromatischen H-Atoms aus der Stellung 7, wurde von uns schon früher als Argument zur endo-N-Acylierung der 2-Aminobenzimidazolsysteme herangezogen [10].

In den 1,3,4-Oxadiazolylharnstoffen (3-5) lassen sich erwartungsgemäß mehrere NH-Signale erkennen. So erscheint die direkt an den Heterocyclus gebundene NH-Gruppe als Singulett um 11 ppm, während die andere NH-Harnstoff-gruppe den Benzimidazoylharnstoffen ähnlich [10] um 9,5 ppm erscheint (diese Protonen lassen sich leicht mit D-Atomen aus $D_2O$ austauschen). Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen erwartungsgemäß in den für diese H-Atome üblichen Bereichen, während die Methylgruppe in 3 eine chemische Verschiebung von 2,39 ppm (in Vergleich zum unsubstituierten 2-Amino-5-methyl-1,3,4-oxadiazol bei 2,33 ppm [16] ) aufweist.

Das Acylierungsprodukt des 3,5-Dimethylpyrazols mit Phenylisocyanat 6 weist im NMR-Spektrum zwei unäquivalente Methyl-Gruppen-Signale (2,46 und bzw 2,18 ppm) auf, deren Erscheinen nur anhand einer N-Acylierung des Pyrazols verstanden werden kann. Hinzu gesellt sich das dem $H^4$-Atom entsprechende Singulett, das ebenfalls eine C-Acylierung dieses Heterocyclus ausschließt.

In Verbindung 7 erscheinen nebst dem den aromatischen Protonen ent-

sprechenden Multiplett drei NH-Singulette, und somit kann die Struktur dieser Verbindungen als $N^1$-(2-Benzimidazolyl)-$N^3$-phenylsemicarbazide formuliert werden.

Verbindung 8 weist im NMR-Spektrum eine primäre Aminogruppe (8,65 ppm), ein dem $H^5$ entsprechendes Singulett (7,56 ppm), sowie die der Phenylcarbamoylgruppe entsprechenden Signale auf, was eindeutig auf eine Acylierung am endocyclischen N-Atom hinweist.

Die hier dargebrachten experimentellen Befunde zeigen, daß in allen von uns untersuchten Fällen durch Umsetzen von N-Heterocyclen mit Phenylisocyanat bei 30-60°C ausschließlich die N-Acylierung stattfindet. Sind keine primären Aminogruppen vorhanden (1, 2, 6) findet die Acylierung am endocyclischen N-Atom statt. Die 5-substituierten 2-Amino-1,3,4-oxadiazole sowie das Benzimidazoylhydrazin setzen sich zu den entsprechenden Harnstoffen (3-5, 7) um, während sich das 3-Amino-1,2,4-triazol am endocyclischen N-Atom umsetzt, wobei das gebildete Produkt 8, zum Unterschied zu den 1-(N-Phenylcarbamoyl)-2-aminobenzimidazolen [10] thermodynamisch stabil sind.

## Beschreibung der Versuche

### Substanzen. Lösungsmittel

Phenylisocyanat, Imidazol, 3-Amino-1,2,4-triazol waren Handelsprodukte die durch Destillieren und bzw durch Umkristallisieren gereinigt wurden.

Benzimidazol wurde aus o-Phenylendiamin und Ameisensäure nach dem bekannten Verfahren [15] gewonnen und gereinigt.

Die 5-substituierten 2-Amino-1,3,5-oxadiazole wurden aus den entsprechenden Carbonsäurehydraziden und Phenylcyanat dargestellt [16]

3,5-Dimethylpyrazol wurde durch Cyclisierung von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat gewonnen [17].

2-Benzimidazolylhydrazin wurde durch Umsetzen der 2-Benzimidazolsulphonsäure durch $KMnO_4$-Oxydation des Benzimidazol-2-thions [19] dargestellt wurde.

### Acylierung der N-Heterocyclen (Allgemeines Verfahren)

30 mMol des N-Heterocyclus werden in 30 ml wasserfreiem aprotischen Lösungsmittel gelöst und bei 30-60° mit einer Lösung von 30 mMol Phenylisocyanat in 15 ml desselben Lösungsmittels versetzt. Nach einigen Stunden fällt das Rohprodukt aus, das abgesogen wird. Weiteres Produkt kann aus der Mutterlösung durch Eindampfen gewon-

nen werden.

Durch Umkristallisieren wird mit 35-95 proz. Ausbeute reines Acylierungsprodukt erhaltener (1- 8, Tabelle 1).

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten auf einer Boethiuseinrichtung. Die IR-Spektren (KBr-Presslinge) wurden mit einem SPECORD 75 IR aufgenommen.

Die $^1$H-NMR-Spektren wurden von einem TESLA BS 487 C (80 MHz) aufgezeichnet.

LITERATUR (AUSWAHL)


1. S.-te Mitt. H. Graubaum, D.Martin, E.Gründemann und E.Schiewald, J.Chem., 1982, im Druck.
2. R.A.Henry und W.M.Dehlin, J.Amer.Chem.Soc., 71, 2297 (1949).
3. H.A.Staab und W.Benz, Ann.Chem., 648, 72 (1971).
4. A.Al-Rawi und H.Williams, J.Chem.Soc., Perkin Transaktions, 1979, 196.
5. E.Papadopoulos, J.Org.Chem., 42, 3925 (1977).
6. H.Compper, E.Hoyer und H.Herlinger, Chem.Ber., 92, 550 (1959).
7. M.Seefelder, Chem.Ber., 96, 3243 (1963).
8. A.Tribs und W.Ott, Ann.Chem., 577, 119 (1952).
9. D.Martin und H.Graubaum, J.prakt.Chem., 321, 315 (1979).
10. H.Graubaum, H.-H. Glatt, R.Bacaloglu, C.Csunderlik, D.Martin, D.Szeibert und M.Brekner, J.prakt.Chem., 1982 im Druck.
11. H.A.Staab, Ann.Chem., 609, 83 (1957).
12. H.A.Staab und G.Seel, Ann.Chem., 612, 187 (1957).
13. H.Gehlen und M.Just, Ann.Chem., 692, 151 (1966).
14. W.Ottimg und H.A.Staab, Ann.Chem., 612, 195 (1957).
15. E.C.Wagner und W.H.Millet, Org.Synth., Coll.Vol., 2, 65 (1943).
16. H.-H.Glatt, R.Bacaloglu, C.Csunderlik, S.A.Salch, F.Szeibert und V.Szenasi, Bul.ştiin. şi tehnic la I.P."Traian Via2 Timişoara, seria Chimie, 1981 im Druck.
17. K.Auwers und E.Cauer, J.prakt.Chem., 126, 146 (1930).
18. J.D.Bawer und F.P.Doyle, J.Chem.Soc., 1957, 727.
19. J.G.Everett, J.Chem.Soc,, 1930, 2402.


## ACILAREA COMPUSILOR HETEROCICLICI CU DERIVATI AI ACIDULUI CARBONIC 6. REACTIILE UNOR N-HETEROCICLII CU IZOCIANAT DE FENIL SI CARACTERIZAREA SPECTROSCOPICA A PRODUSILOR


### Rezumat

SE descrie sinteza unui număr de opt compuşi N-acilaţi heterociclici imidazolici, pirazolici triazolici şi oxadiazolici.

# Intreprinderea Materiale de Construcții Timișoara

## Calea Sagului nr 104 tel. 2667

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- CĂRĂMIZI ȘI BLOCURI CERAMICE CU [illegible] STAS 5[illegible]5-60
- ELEMENTE PREFABRICATE [illegible] PRECOMPRIMAT PENTRU CONSTRUCȚII ZOOTEHNICE; STILPUX [illegible] PENTRU [illegible] AERIENE STAS [illegible]-76
- PIESE CERAMICE [illegible] STAS [illegible]-76
- BLOCURI MICI DIN BELON [illegible] AGREGATE UŞOARE STAS 8026-[illegible]
- FLUXURI CERAMICE PENTRU SUDAREA SUB FLUX A OTELULUI CARBON ȘI SEMIALIAT STAS 12114-82
- CRIBLURA ȘI PIATRA [illegible] PENTRU CONSTRUCȚII DIN BAZALT STAS 8075-76

- NISIP ȘI PIETRIȘ CUARȚOS CU CARACTERISTICILE TEHNICE PRINCIPALE:
  $SiO_2$ MIN. 93-[illegible]% $FeO_3$ MAX. 0,5%
  PARȚI LEVIGABILE 0,1-2% DIN CARE:
- NISIP NORMAL POLIGRANULAR PENTRU INCERCAREA CIMENTURILOR PE MORTARE PLASTICE STAS 7727-79
  FRACȚIUNEA I 0,08-0,16 mm; II 0,16-0,5 mm; III 0,5-1 mm; IV 1-2 mm
- NISIP NORMAL MONOGRANULAR PENTRU INCERCAREA CIMENTURILOR PE MORTARE VIRTOASE: STAS 3-67
  FRACȚIUNEA 0,8-1,2 mm
- NISIP CUARȚOS DE TURNATORIE FRACȚIUNEA 0-1 mm STAS 5609-73
  - CUART GRANULAT NI 1448-70
  CALIT. A SORT. 0,5-1,5 mm; 1-1,5 mm; 1,5-2 mm;
  CALIT. B SORT. 0-1 mm
  1-4 mm
  4-9 mm
  9-15 mm
  15-40 mm
- NISIP ȘI PIETRIȘ PENTRU FILTRAREA APEI STAS 1712-70
- PIETRIȘ CUARȚOS NESORTAT NI 2037-75

# ÎNTREPRINDEREA DE DETERGENŢI

1900 TIMIŞOARA II

CALEA BUZIAŞULUI NR. 3

Telefon: 35365
Telex : 71281

Produce detergenţi şi auxiliari pe bază de substanţe active de suprafaţă, produse solicitate de gospodine şi de cele mai diverse industrii.

Produsele auxiliare pentru industrie contribuie prin efectul lor de "înnobilare" la îmbunătăţirea calităţii produselor finite şi totodată asigură intensificarea unor faze de fabricaţie.

- In industria textilă produsele auxiliare se aplică pentru udare, spălare, detaşare, avivare, antistatizare, dezancolare, ceruire, uleiere, vopsire etc.

- In industria de pielărie: auxiliari pentru înmuiere, degresare, spălare, sămăluire, tăbăcire, vopsire, apretare, etc.

- In industria constructoare de maşini pentru degresarea metalelor, pentru decapare, în procesul de galvanizare la prepararea lichidelor de răcire.

Se mai produc:

- auxiliari pentru flotarea minereurilor,
- emulgatori pentru procesele de polimerizare,
- emulgatori pentru pesticide,
- intermediari pentru industria cosmetică

Detergenţii condiţionaţi-uscaţi şi lichizi corespund atît pentru articole confecţionate din fibre tradiţionale (bumbac, lînă) cît şi pentru cele moderne (PAN, poliamidice, poliesterice, etc.) şi pentru orice amestec de fibre, detergenţii putînd fi folosiţi în spălări manuale sau în maşini de spălat cu cuvă sau automate cu tambur.

Semnificative pentru calitatea detergenţilor noştrii sînt distincţiile acordate cu ocazia confruntărilor naţionale şi internaţionale produselor: TIM, OXATIM, PERLAN ALB, TIMEX, BIOTIM, PAROCLAR, TIMEGAN, TIMODET, TIMOLAN, etc.

INTREPRINDEREA DE MASE PLASTICE SI CAUCIUC

" D E R M A T I N A "

TIMISOARA

Calea Sagului nr.loo - Timişoara

produce:

## COVOARE ELECTROIZOLANTE DIN CAUCIUC

folosite la acoperirea pardoselilor în instalaţiile electrice de orice tensiune ca mijloc auxiliar de protecţie

- grosime: minim 5 mm
- se livrează în 2 variante: - în metraj
  - plăci de looo x 2ooo mm
- controlate pe instalaţia de verificare a întreprinderii atestată de I.N.M.B. Laborator Timişoara.

Se fabrică conform STAS. 7454/78

INTREPRINDEREA DE MASE PLASTICE SI CAUCIUC

"D E R M A T I N A"

TIMISOARA

Calea Sagului nr.100 - Timisoara

produce:

COVOARE ANTISTATICE PIN CAUCIUC

Folosite la acoperirea pardoselilor in instalatiile electrice de orice tensiune ca mijloc auxiliar de protectie

- grosime: minim 5 mm
- se livreaza in 2 variante: - la metru
- placi de 1000 x 2000 mm
- controlate pe instalatia de verificare a intreprinderii
atestata de I.N.M.B. Laborator Timisoara.
Se fabrica conform STAS. 7454/78

R

F 7414/4

# BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA” TIMIȘOARA

## CHIMIE

Tomul 27 (41) Fascicola 2

IULIE — DECEMBRIE
1982

Cititorii din străinătate se pot abona prin

**I L E X I M,**

Serv. Export-import presă - Press Department

str. 30 Decembrie nr. 3-5 P.O.B. 136-137

Bucharest - Romania